



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



Per. 24.1

**Harvard Medical School**



**Bowditch Library**

**The Gift of**

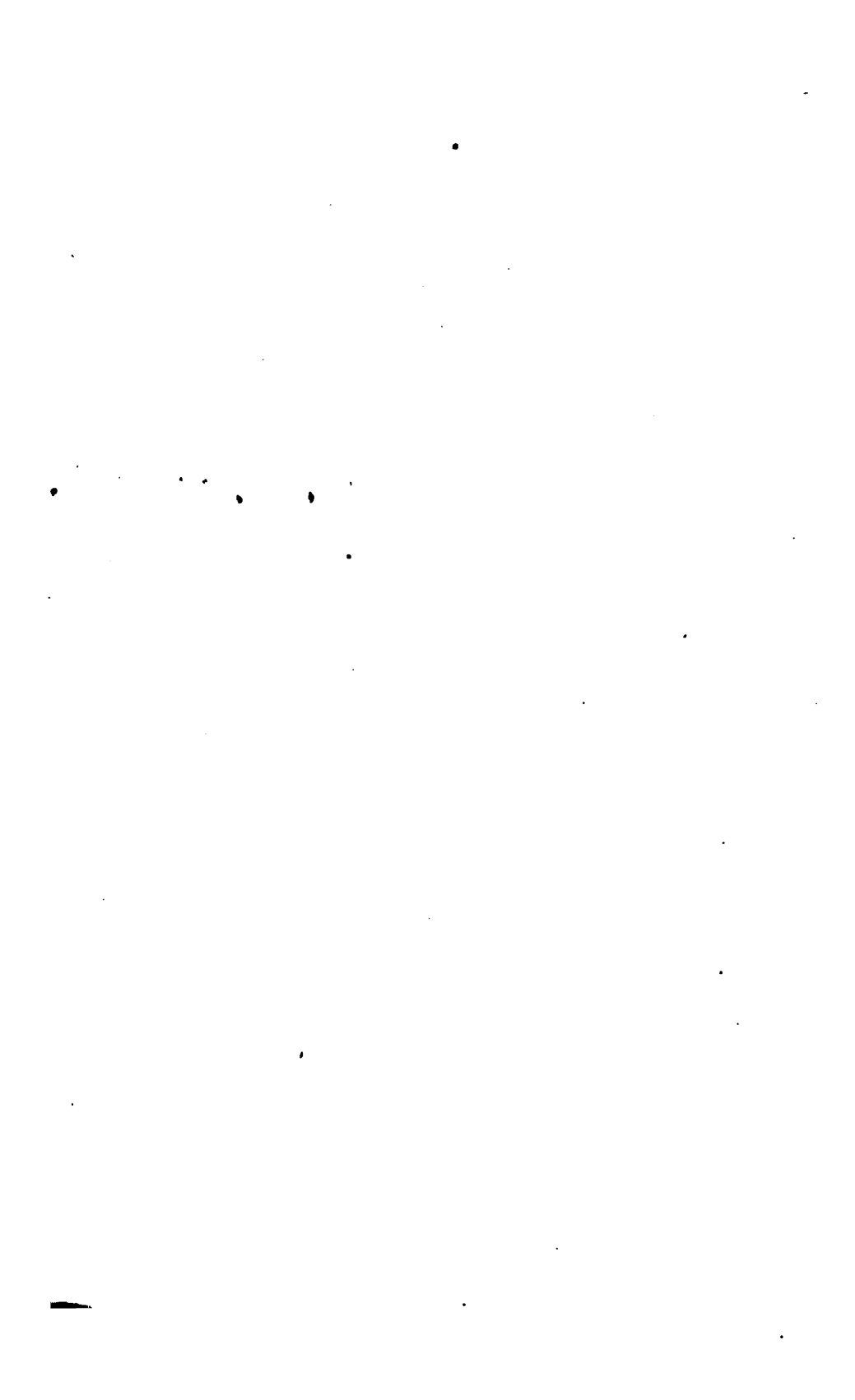
*Prof. Edward S. Wood.*





DR. EDWARD S. WOOD  
HARVARD MEDICAL SCHOOL  
LITTLE ROCK, ARK.  
1917

Edw. S. Wood.



**Jahresbericht**

über die Fortschritte der

**Pharmacognosie, Pharmacie**

und

**Toxicologie**

herausgegeben

von

**Med.-Rath Dr. Wiggers** und **Dr. A. Husemann,**  
Prof. in Göttingen. Prof. in Chur.

**Neue Folge**

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Ganstalt'schen pharmac. Jahresberichts.

**7. Jahrgang. 1872.**

(Der ganzen Reihe zweiunddreissigster Jahrgang).

---

**Göttingen,**

**Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.**

**1873.**

### Nachricht.

Beim Gebrauch dieses Berichts möge beachtet werden, dass die darin angegebenen Temperaturgrade stets die 100theilige Scale von Celsius betreffen, wenn nicht bestimmt ein R. die von Reaumur oder ein F. die von Fahrenheit anzeigt, dass ferner die mit „Jahresb. für“ anfangenden Citate auf meine vorhergehenden Jahresberichte zurückweisen, dass in den chemischen Formeln ein C das Atom  $=75,12$  vom Kohlenstoff, ein H das Atom  $=6,24$  und ein **H** das Aequivalent  $=12,48$  vom Wasserstoff ausdrückt, und dass für alle Grundstoffe die Atomgewichte auf das des Sauerstoffs  $=100,000$  bezogen in Anwendung gebracht worden sind, um zur Vermeidung von sonst leicht möglichen Irrthümern durch sämtliche Jahresberichte völlig consequent zu bleiben.

W.



**Literatur**  
für  
**Pharmacognosie und Pharmacie**  
**1872.**

1. *Pharmacopoea germanica*. Berolini 1872. Apud R. de Becker.
2. Hager: Die deutsche Pharmacopoe aus dem lateinischen Texte in's deutsche übersetzt. Berlin 1872. bei R. v. Decker.
3. Hager: Commentar zur Pharmacopoea germanica. Berlin 1872 etc. Bei J. Springer.
4. L. A. Buchner: Commentar zur Pharmacopoea germanica. München 1872 etc. Bei R. Oldenbourg.
5. Mohr: Commentar zur Pharmacopoea germanica. Braunschweig 1872 etc. Bei Vieweg & Sohn.
6. *Pharmacopoea helvetica*. Editio altero. Scaphusiae 1872 ex officina Brodmanniana.
7. *Pharmacopoea Neerlandica*. Editio altera. Hagae Comitum 1871. Van Weelden & Mingelen.
8. *Nederlandsch Apothek*. Tweede Druck. Im Haag 1872. Van Weelden & Mingelen.
9. Schmidt: Compendium der Geneesmiddel-leer. Met 223 tusschen den Text gedrukte Voorschriften. Bewerkt, in Verband met de Pharmacopoea Neerlandica editio altera, naar de tweede hoogduitsche Uitgave door J. Brooksmid. Maasluis, Van der Endt.
10. Coster & Opwijda: Handleiding bij het Gebruik van de tweede Uitgave der Pharmacopoea Neerlandica. Groningen. J. B. Wolters.
11. Magyar Gyógyszerkönyv. *Pharmacopoea Hungarica*. Pesti 1871.
12. *Pharmacopoea suecica*. Editio septima iterum typis descripta. Holmiae 1872.
13. *Pharmacopoeia, the, of the United States of America*. Fourth decennial Revision. Philadelphia.
14. *Pharmacopoea nosocomii civitatis Havniensis*. Udgivet med Laegeraadets Autorisation of C. Nebelong & v. Schepelern. Prior.
15. *Farmacopeen den svenska*. Öfversättning från 7 Uppl. Ånyo omtrykt. Stockholm.
16. *Pharmacopoeia, the, of the hospital for diseases of the throat* (Golden square). Based on the British Pharmacopoeia 1867. Edited by M. Mackenzie. London, Churchill.
17. Schwabe: *Pharmacopoea homoeopathica polyglotica*. Leipzig 1872. bei Schwabe.
18. Buttin: Essai comperatif de Pharmacopoea helvetica, germanica, gallica, belgica et austriaca d'après les dernières Editions de ces ouvrages. Yverdon 1872.
19. Verwaest: Etude generale et comperative des Pharmacopées d'Europe et d'Amerique. Paris 1872. A. Delahaye.
20. Beasley: The Pocket Formulary and Synopsis of the British and Foreign Pharmacopoeias, comprising Standard and approved Formulae for the preparations and Compounds employed in Medical practice. 9. Edition. London 1872. Churchill.
21. Dorvault: L'officine, ou Repertoire generale de Pharmacie pratique etc. etc. Paris 1872.
22. A. J. Cooley: Handbook of Compound Medicines, or the Prescriber's and Dispenser's Vademecum. Philadelphia 1873. Lippincott et C.

23. Cooley: Cyclopaedia of practical Receipts and collateral Informations in the arts, Manufactures, Profession and Trades, including Medicine, Pharmacy and domestic Economy; designed as a comprehensive Supplement to the Pharmacopoeia and general Books of Reference for the Manufacture, Tradesman, Amatenr and Heads of Families. 5. Edition. Revised and partly rewritten by A. Tuson. Philadelphia 1872. Lindsay & Blackiston.
24. Dr. Pereira's Elements of Materia medica and Thérapeutics. Abridged and adopted for the Use of Medical and Pharmaceutical Practitioners and Students, and comprising all the Medicines of the British Pharmacopoeia with such others as are frequently ordered in Prescriptions, required by Physicians. Edited by R. Bentley & Th. Redwood. London 1872 Longmans, Green et C.
25. Attfield: Chemistry: General, Medical and Pharmaceutical. Including the Chemistry of the British Pharmacopoeia. A Manual of the general Principles of the Science and their applications to Medicine and Pharmacy. 4. Edit. London 1872. Van Voorst.
26. Pontes y Rosales, de, y Casas de Batista: La officina de farmacia, o Repertorio universal de Farmacia practica, redactado para uso de todos los profesores de Ciencias medicas en Espana y en America, segun el plan de la ultima edicion de Doryvault y a la vista de cuantos nuevos e importantissimos datos han publicado simultanea y posteriormente, el compendio de Farmacia practica de Deschamps, las ultimas ediciones del Codex y de la Farmacopea espanola, el tratado de quimica de Saez Palacios, la floro farmaceutica de Texidor etc. Madrid: Bailly Bailliere; Paris: J. B. Baillière et fils.
27. Hirsch: Vergleichende Uebersicht zwischen der Preussischen Pharmacopoe von 1862 und der Deutschen Pharmacopoe von 1872. Berlin. Bei Amelang.
28. Richter: Arzneitaschenbuch zur deutschen Reichs-Pharmacopoe. Dresden 1872. Bei Meinhold & Söhne.
29. Tabelle über die Veränderungen der specifischen Gewichte der officinellen Flüssigkeiten zwischen  $+12^{\circ}$  und  $+25^{\circ}$ . Auf Grundlage der Bestimmungen der Pharmacopoea germanica durch directe Versuche ermittelt im Laboratorium der Löwen-Apotheke in Frankfurt a. M. 1872.
30. Bedall: Reductions-Tabelle des Baierschen Medicinal-Unzengewichts in das Grammengewicht, und des Längen- und Hohl-Maasses in das Meter- und Liter-Maass. München 1872. Bei Gräber.
31. E. Maurer: Maass- und Gewichtsbuch, mit besonderer Berücksichtigung des metrischen Maass- und Gewichtssystems. Nebst Anhang, enthaltend Münz- und Preis-Reductionen. Weimar 1872. Bei Voigt.
32. Sendner: Die Normaldosen der Arzneimittel nach Unzen- und Grammengewicht. Nebst Bemerkungen über Bereitung, Zusammensetzung und Bestandtheile der Arzneimittel. Leipzig. Bei Günther.
33. Strumpf: Die Lehre von der Arznei-Verordnung nach den neuesten Bestimmungen und Darlegung der Grammen- und Unzen-Berechnung. Berlin 1872. Bei Oemigke.
34. v. Massenbach: Die Visitationen der Apotheken und Drogenhandlungen. Zusammenstellung der darüber in Preussen geltenden Gesetze und allgemeinen Verordnungen. Sigmaringen 1872. Bei Liebner.
35. Reglement über die Prüfung der Apotheker-Lehrlinge und Gehülfen vom 11. August 1864, und über die Prüfung der Apotheker vom 25. September 1872, nebst allen bis auf die neueste Zeit ergangenen erläuternden und ergänzenden Verordnungen und Bestimmungen. Berlin 1872. Bei Heymann.
36. Kolbe: Kritische Beleuchtung der Bekanntmachung zur Gewerbe-Ordnung für den norddeutschen Bund vom 21. Juny 1869 betreffend die Prüfung der Apotheker vom 25. September 1869. Braunschweig 1872. Bei Vieweg & Sohn.

37. Ueber die Nothwendigkeit und Nützlichkeit eines Medicinal-Ministeriums. Offener Brief an Seine Durchlaucht dem Fürsten Bismark. Leipzig, Neuwied und Berlin 1872. Bei Heuser.
38. Godeffroy: Lehrbuch der Pharmaceutischen Chemie. Wien 1872. Im Selbstverlag des Oesterr. Apotheker-Vereins.
39. Erdmann — König: Grundriss der allgemeinen Waarenkunde. 7. Aufl. Leipzig 1872. Bei J. A. Barth.
40. R. F. Fristedt: Lärobok i organisk Pharmacologi. Upsala 1872.
41. Ferrand: Aide-Memoire de Pharmacie. Vademecum de Pharmaciens à l'Officine et au Laboratoire. Paris 1873. Baillière et fils.
42. Ferrero: Nuovo sistema di Pharmacia dinamica per medicamenti ridotti in fogli. Torino Giuseppe.
43. Artus: Handatlas sämmtlicher medicinisch-pharmaceutischer Gewächse etc. Jena 1872. Bei Mauke.
44. Schubert: Naturgeschichte des Pflanzenreichs. 53 in Tondruck colorirte Tafeln mit mehr als 600 nach der Natur gezeichneten Abbildungen, nebst ausführlichem erläuternden Text. Herausgegeben von Prof. Hochstetter und in dritter Auflage bearbeitet von Dr. M. Willkomm. Esslingen 1872. Bei J. F. Schreiber.
45. Hohenacker: Herbarium normale plantarum officinalium et mercatoriarum. Lief. 5. Enthält 132 getrocknete Pflanzenarten. Kirchheim 1872. Beim Herausgeber.
46. Löwe: Die Handelspflanzen, Wurzel-, Knollen- und Küchengewächse und essbaren Schwämme. Leipzig 1872. Bei Baensch.
47. Goullon: Beschreibung der in der homöopathischen Pharmacopoe aufgenommenen Gewächse. Leipzig 1872. Bei Baensch.
48. Rodet: Botanique agricole et médicale, ou étude des plantes qui intéressent principalement les médecins, les Vétérinaires et les agriculteurs, accompagnée de 160 Pl., représentent plus de 900 Figg. intercalées dans le Text. 2. Edition, revue et considérablement augmentée avec la Collaboration de C. Baillet. Paris 1872. Chez Asselin.
49. Ulrich: Internationales Wörterbuch der Pflanzennamen in lateinischer, deutscher, englischer und französischer Sprache für Botaniker, Pharmacenten etc. Leipzig 1872. Bei Weissbach.
50. Steiger: Systematische Zusammenstellung deutscher Schriften aus dem Gesamtgebiete der Medicin, Pharmacologie, Pharmacie und Pharmacognosie. New-York 1872.
51. Triana: Nouvelles études sur les Quinquinas, d'après les matériaux présentes en 1867 à l'exposition universelle de Paris, et accompagnées de fac-simile des desseins de la Quinologie de Mutis, suivies de remarques sur la culture des Quinquinas. Paris. Chez Savy.
52. Weppen: Beiträge zur chemischen Kenntniss des Rhizoma *Veratri albi*. Inaugural-Dissertation. Göttingen 1872.
53. Buisson: Etude sur la Cundurango de Loja. Précédée d'une notice historique et botanique présentée par Triana à l'Academie des sciences. Paris 1872. Imp. Parent.
54. Vogl: Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreich. Anleitung zum richtigen Erkennen und Prüfen der wichtigsten im Handel vorkommenden Nahrungsmittel, Genussmittel und Gewürze mit Hülfe des Mikroskops. Mit 116 feinen Holzschnitten. Wien 1872. Bei Manz.
55. Köhler: Ueber Werth und Bedeutung des Sauerstoffhaltigen Terpenthinöls für die Therapie der acuten Phosphorvergiftung. Halle 1872. Bei Pfeffer.
56. Bender: Die Bedeutung und Verwerthung der Atomenlehre in der Chemie. Nördlingen 1871. Bei Beck.
57. Pinner: Repetitorium der organischen Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie. Berlin 1872. Bei R. Oppenheim.

58. Osterbind: Beiträge zur Stoechiometrie der physikalischen Eigenschaften der Körper. Nro. 1.: Ermittlung der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Grösse der Verdichtungs-exponenten, der specifischen Volume und der specifischen Gewichte der flüssigen nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Körper beim Siedepunkte. Oldenburg 1872. Bei G. Stalling.
59. O. Dammer: Kurzes chemisches Wörterbuch zum Gebrauch für Chemiker, Pharmaceuten, Aerzte, Techniker etc. etc. Berlin 1872, Bei R. Oppenheim.
60. Neubauer & Vogel: Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns, so wie zur Beurtheilung der Veränderungen dieses Secrets mit besonderer Rücksicht auf die Zwecke des praktischen Arztes. Bevorwortet von Prof. Fresenius. 6. Aufl. Wiesbaden 1872. Bei Kreidel.
61. Pasteur: Die Alkoholgährung. Deutsch von Grissmayer. Augsburg 1872. Bei Lampart et C.
62. Schlagdenhaufen: Solubilité de quelques sels de Quinine. Paris 1872. Renou et Maulde.
63. Duquesnel: De l'aconitine cristallisé et de Préparations d'aconit. Etude chimique et pharmacologique. Paris 1872. Chez Ballière et fils.
64. Ritthausen: Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen. Bonn 1872. Bei Cohen & Sohn.
65. Bedall: Ueber Koussin und dessen medicinische Anwendung gegen den Bandwurm. München 1872.
66. Fischern: Practische Alkolometrie. Tafeln zur Verwandlung der Litermaasse weingeistiger Flüssigkeiten in Gewichte und zur Verwandlung des Gewichts in Litermaasse, so wie mehrere andere alkolometrische Tafeln auf Grundlage des neuen metrischen Maass- und Gewichtsystems. 2. Aufl. Dresden 1872. Bei Werner (Schönfeld).
67. Dragendorff: Ueber einige in Turkestan gebräuchliche Heilmittel. St. Petersburg 1872. Bei W. Pratz.
68. Müller: Untersuchung über den Sitz der Alcaloide in der Cinchonarinde. Inaugural-Dissertation. Jena 1866. Druck von Frommann.
69. Bode: Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäure-Fabrikation. Berlin 1872. Bei Oppenheim.
70. Gaffard: Du Tabac, son histoire, ses propriétés, son usage nuisible à la santé, à la morale et aux grands intérêts. Paris 1872. Chez Chapouland frères.
71. Haarmann: Ueber einige Derivate der Glucoside Coniferin und Salicin. Inaugural-Dissertation. Berlin 1872. Druck von G. Schade (O. Franke).
72. Anleitung zur Untersuchung verdächtiger Flecke. Für Aerzte und Juristen. Nach der vom Medicinal-Departement des Ministerii des Innern zu St. Petersburg im Jahre 1870 veranstalteten russischen Ausgabe. Mit 8 chromolithographischen Tafeln und einem Anhang. St. Petersburg 1872. Bei C. Ricker.
73. Vereinfachung des Gallisirens. Ein Verfahren, wodurch ausser anderen Vortheilen der Weingeruch nicht nur erhalten, sondern erhöht wird. Nebst einer Anleitung, Elementarwein zu fabriciren, lang und zähe gewordene Weine wieder herzustellen, umgeschlagene wieder gut zu machen, Rothweinfarbe zu bereiten und dem Wein den Moder-, Fass- und Böcksergeschmack zu benehmen. Trier 1873. Bei Gall. Verklebt: Preis 2 Rthlr.
74. Trall: Der Alkohol und seine Verbannung aus unserem Arzneischatz. Die Quintessenz einer Anzahl in London gehaltener Vorträge. Mit einem Anhang. Schwalm 1872. Bei Wortmann.
75. Reichard: Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, zugleich mit Berücksichtigung seiner Brauchbarkeit für gewerbliche Zwecke, nebst Anleitung zur Prüfung des Wassers. Für Behörden, Aerzte, Apotheker und Techniker. 2. Aufl. Jena 1872. Bei Mauke.

76. Thein: Chemisch-technische Instructionen. Auf vieljährige Erfahrungen gestützte practische Anweisungen für Fabrik, Gewerbe und Haus-Industrie, nebst einen Anhang enthaltend Geheimmittel-Analysen. Mit erläuterndem Wörterbuche und einer vergleichenden Tabelle der verschiedenen Gewichte und Flüssigkeitsmaasse. 3. Aufl. Prag 1872. Bei Dominicus in Commission.
77. Vogel: Manuale di Farmacologia medico-veterinario elaborato a seconda dei più recenti progressi della scienza: versione del tedesco del L. Corvini. Milano 1872. fratelli Rechiedei edit.
78. Roth: Die Arzneimittel der heutigen Medicin mit Formeln ihrer Anwendung und einem therapeutischen Repetitorium als Anhang. Taschenbuch für Aerzte. Würzburg 1872. Bei Staber.
79. Jörgensen: Siemens und Halske's Alkohol-Messapparat. Mit 3 lith. Tafeln. Berlin 1872. Bei Bittkow.
80. Herleidingstafel van het medicinaalgewicht tot het wellelijk gewicht en omgekeerd, vastgesteld by beschikking van den Minister van binnenlandsche Zaken. 's Gravenhage 1872. Van Weeldep en Mingelen.
81. Laux & Kobligk: Preise von Arzneimitteln, welche in der 7. Ausgabe der Preussischen Landes-Pharmacopoe nicht enthalten sind, zusammengestellt mit den Arzneimittelpreisen der Königlich Preussischen Arzneitaxe für das Jahr 1872 nach den besten Principien derselben berechnet. Anhang zur amtlichen Ausgabe der Königlich Preuss. Arznei-Taxe. Berlin 1872. Bei Gaertner.
82. Richter: Das Geheimmittel-Unwesen. Nebst Vorschlägen zu seiner Unterdrückung. Leipzig 1872. Bei O. Wigand.
83. Heerlein: Cosmeticum\*und Publicum oder Pfeffer und Salz zum Geheimmittelschwindel, giftigen Haarölen etc. Hamburg 1872. Bei Hirschmann.
84. Grachew: Deutsch-russisches wissenschaftlich technisches Kunstwörterbuch oder Sammlung der in der Naturgeschichte, Technologie, d. h. Mineralogie, Botanik, Chemie, Physik etc. gebräuchlichen Kunstwörter und Ausdrücke. St. Petersburg 1872. Bei Ricker.
85. Geith: König's Droguerie-, Specerei- und Farbwaaaren-Lexicon, oder vollständige und genaue Anleitung, die officinellen Benennungen aller Artikel, welche auf den Preiscuranten gewöhnlich abbreviirt sind, in den ganzen Worten richtig lateinisch und deutsch verstehen zu können, nebst präciser Angabe des Vorkommens, der Bereitung, Eigenschaft etc. sämtlicher chemischer Präparate, Droguerie-, Specerei- und Farbwaaaren. 7. Aufl. 5. u. 6. Lief. (Schluss). München 1872. Bei Kaiser.
86. Burton: Zanzibar (City, Island and Coast. London 1872. Tinslay Brothers.
87. Ascherson: Deutscher Universitäts-Kalender für das Sommersemester 1872. Berlin bei Simion.
88. Pharmaceutischer Kalender für das deutsche Reich auf das Jahr 1872. Abthl. 1: Tages-, Notiz-, Blüten-, Sammel-, Arbeits-Kalender, nebst Regeln und Hilfsmittel für die practische Pharmacie. Abthl. 2. Pharmaceutisches Jahrbuch. 1. Jahrgang. (12. Jahrgang des pharmaceutischen Kalenders für Norddeutschland). Berlin 1872. Bei Springer.
89. Medicinal-Kalender für den Preussischen Staat auf das Jahr 1872. Berlin. Bei J. Springer.
90. Vorwerk: Pharmaceutische Wochenschrift. Zeitung und Anzeigebblatt des süddeutschen Apothekervereins. 5. Jahrgang Speyer 1872. Bei Neidhard.
91. Klinger: Pharmaceutischer Taschenkalendar für 1872. Wien bei Fromme.
92. Hellmann: Pharmaceutische Post. Zeitschrift für die Gesamt-Interessen der Pharmacie. 5. Jahrgang. 1872. Wien bei Klemm in Commission.

93. Mehu: *Annuaire pharmaceutique* (fondé par Reveil) 9 & 10 années 1871 et 1872. Paris. Chez Baillière et fils.
94. Lindmann: *Pharmaceutisk Tidschrift*. 18. Jahrgang 1872. Stockholm. Samson & Wallin.
95. Trier: *Archiv for Pharmacie og teknisk Chemi med deres Grundvidenskaben*. Kopenhagen 1872. Reitzel.
96. Zanetti: *Calendario farmaceutico con Almanacco per l'anno 1872* Milano.
97. Fernandez Irquierdo: *Farmacia espanola*. Madrid. (Erscheint jeden Mittwoch.)
98. Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the nineteenth annual Meeting held in St. Louis. Sept. 1871. Philadelphia 1872. Sherman et C.
99. Proceedings of the Maine Pharmaceutical Association at the fourth and Fifth annual Meetings held in Portland 18 July 1871 and 16 July 1872 etc. Portland 1871. Stephan Berry.
100. Year-Book of Pharmacy; comprising abstracts of Papers relating to Pharmacy, Materia medica and Chemistry contributed to British and Foreign Journals from 1 July 1870 — 1 July 1871, with the Transactions of the British Pharmaceutical Conference at the eighth meeting held at Edinburgh August 1871. London 1872. Churchill & Sons.
101. R. Ruprecht: *Bibliotheca chemica et pharmaceutica*. Alphabetisches Verzeichniss der auf dem Gebiete der reinen, pharmaceutischen, physiologischen und technischen Chemie in den Jahren 1858 bis Ende 1870 in Deutschland und im Auslande erschienenen Schriften. Göttingen 1872. Vandenhoeck & Ruprecht.

Von den hier für die Pharmacognosie und Pharmacie ausgewählten literarischen Erscheinungen des Jahres 1872 sind mir die unter Nro. 6; 52; 54; 55; 59; 60 und 67 genannten Werke von den Verfassern derselben theils zur Beurtheilung und theils zur specielleren Verwendung für diesen Jahresbericht freundlichst zugestellt worden, und indem Ref. schönstens dafür dankt, wird er gern den Wünschen in planmässiger Allgemeinheit und Kürze zu entsprechen suchen.

1. Die unter Nro 6 aufgeführte *Pharmacopoea helvetica* ist aus dem schon lange gefühlten Bedürfniss hervorgegangen, in allen Apotheken der gesammten Schweiz einen einheitlichen Verkehr mit allen wichtigen Arzneimitteln ins Leben zu rufen, wie er in allen civilisirten Ländern schon lange als eine wahre Wohlthat für Apotheker, Aerzte und Patienten anerkannt worden ist. Man hat sich anderswo schon häufig darüber gewundert, dass man in der sonst durch Intelligenz und politischen Zusammenhalt sich so sehr auszeichnenden Schweiz gerade mit einer solchen wichtigen Einigung hat zurück bleiben können. Der Grund liegt aber wohl darin, dass man in einem Lande, wo allgemeine Gewerbefreiheit herrscht und daher regierungsseitig in dergleichen Angelegenheiten nicht gesetzlich regelnd eingegriffen werden kann, nicht gerne angewöhnte Freiheiten aufgibt. Um so anerkennungswerther erscheint daher das begonnene Streben intelligenter und würdiger Apotheker in der Schweiz, jenen einheitlichen Verkehr mit guten und völlig gleichen Arzneimitteln in ihrem gesammten Vaterlande endlich einmal ernstlich herbeizuführen und durch eine geeignete Pharmacopoe zu ermöglichen. Die erste Ausgabe dieser Pharmacopoe hat wegen mehrseitiger Mängel ihren Zweck nicht zu erreichen vermocht, und es handelt sich nun darum, wie diese zweite Ausgabe dazu beizutragen vermag. Ref. ist der Ansicht, dass diese zweite Ausgabe der ersten gar nicht ähnlich aussieht

und dass sie eine Verfassung erhalten hat, welche den Urhebern alle Ehre macht, und in Folge welcher sie nicht allein unter allen neuern Pharmacopoen einen sehr rühmlichen Platz einnimmt, sondern man sich auch anderswo sehr wundern würde, wenn auch sie noch nicht in sämmtlichen Apotheken aller Cantone der gesammten Schweiz freudig begrüsst und freiwillig in Gebrauch gezogen werden sollte. Eine Pharmacopoe soll kein Lehrbuch seyn, sondern feststellen, wie die Arzneikörper beschaffen seyn müssen, und man freut sich darüber, wie in dieser Beziehung die einzelnen Artikel in der neuen Ausgabe zeitgemäss und zwar kurz aber eben so genügend wie treffend abgefasst worden sind, worüber dann Lehrbücher und Commentare eine weitere Erörterung und Erklärung zu gewähren haben. Man könnte es der Pharmacopoe vielleicht zum Vorwurf machen, dass sie die Bereitungsvorschriften nur auf solche Präparate beschränkt, wo die Mischung und Beschaffenheit dadurch bedingt wird, und jene nicht auch auf rein chemische Präparate ausgedehnt hat; aber dieser Vorwurf trifft so ziemlich alle neuern Pharmacopoen und zwar seit der Zeit, wo den Apothekern eingeräumt worden ist, alle Präparate mit ihrer Verantwortlichkeit für die richtige Beschaffenheit kaufen zu können, wovon man bekanntlich leider einen ansehnend alles Maass überschreitenden Gebrauch macht, und so lange, wie eine Selbstbereitung nicht gesetzlich verlangt wird, erscheinen dergleichen Vorschriften als ein überflüssiger Ballast. Bei einer speciellen kritischen Beurtheilung der neuen Pharmacopoe und beim Gebrauch dürfte man wohl auf Mängel und Desiderate stossen, aber davon ist noch keine andere Pharmacopoe trotz vieler Auflagen nach einander frei befunden worden; jene Mängel müssen daher bei neuen Auflagen abgestellt werden, und diese Desiderate, welche doch nur untergeordnete und lokale Bedeutung habende Mittel betreffen können, kann ja jeder Apotheker nach bisheriger Gewohnheit neben der Pharmacopoe ergänzen. — Kurz, Ref. wünscht der neuen Pharmacopoe den vollen Erfolg ihres Zwecks.

2. Die unter Nro 52 angeführte Inaugural-Dissertation von W e p p e n ist eine sehr rühmliche und unsere Kenntniss über die Bestandtheile des Knollenstocks von *Veratrum album* mehrseitig bereichernde Arbeit. Nach einer allgemeinen Einleitung, worin die verschiedenen Tendenzen chemischer Forschungen vorgeführt und gewürdigt werden, geht der Verfasser zur speciellen Mittheilung seiner eigenen chemischen Versuche mit dem Knollenstock und deren Resultate über, wobei er das schon 1819 von Pelletier und Caventou entdeckte *Veratrin* und das von Simon 1837 nachgewiesene *Jervin* als bereits bekannte wesentliche Bestandtheile unberücksichtigt gelassen, dagegen die Natur von anderen in dem Knollenstock bereits angedeuteten, aber ganz unsicher gelassenen Bestandtheilen mit Erfolg aufzuklären gesucht hat. Er weist nach 1) dass der Knollenstock ausser den genannten beiden Basen noch einen stickstofffreien Bitterstoff enthält, welchen er *Veratramarin* nennt und welcher der von Pelletier et Caventou als „gelben Farbstoff“ bezeichnete Körper zu seyn scheint; 2) dass die Säure, welche Pelletier et Caventou für „Gallussäure“ erklärten und welche nachher von Weigand als Gallertsäure (Pektinsäure) betrachtet wurde, weder die eine noch die andere, sondern eine eigenthümliche neue Säure ist, welche er *Jervasäure* nennt, und 3) dass in dem Knollenstock keine Gallertsäure vorkommt, welche Weigand bis über 10 Procent darin gefunden haben wollte, wiewohl derselbe sie in einem anderen Wurzelpulver nicht wieder finden konnte, so dass wir annehmen müssen, dass das zuerst angewandte Pulver mit einer anderen Pektinsäure enthaltenden Substanz verfälscht war, oder dass der Knollenstock auf einer gewissen Entwicklungsstufe die Pektinsäure enthält, auf einer anderen dagegen aber nicht. Das Specielle über das *Veratramarin* und die *Jervasäure* werde ich in der Pharmacognosie bei „*Veratrum album*“ folgen lassen.

3. Das unter Nro 54 nachgewiesene Werk von V o g l gewährt nach seinen vieljährigen eignen mikroskopischen Untersuchungen eine gründliche und überall, wo es erforderlich schien, durch mikroskopische Gesichtsfelder un-



fehlbarer gemachte Anleitung, wie man sich von der Richtigkeit und Güte der eigentlichen Nahrungsmittel, der Genusmittel und Gewürze eine sichere Kenntniss verschaffen kann, und ist daher gewiss eine sehr angenehme Erscheinung für Jeden, der diese Kenntniss für sich selbst oder für Andere anzuwenden Gelegenheit findet. Im Wesentlichen gründet sich diese Kenntniss auf eine mikroskopische Untersuchung und muss also derjenige, welcher davon Gebrauch machen will, nicht allein ein Mikroskop besitzen, sondern damit auch zu untersuchen gelernt haben, aber dann wird er bei keinem der behandelten Gegenstände auf Unsicherheiten stossen. Auch derjenige, welcher in mikroskopischen Untersuchungen solcher Gegenstände noch nicht geübt ist, findet im Eingange des Werks eine besondere Anweisung dazu. Aufgenommen in dem Werke sind 1) *Nahrungsmittel*; Getreidefrüchte und ihre Mehlproducte; Mehlsorten; Hülsenfrüchte und ihr Mehl; Stärkesorten und Sago. 2) *Genusmittel*; Caffee und Surrogate desselben; Thee; Paraguay-Thee; Coca; Cacao und Chokolade; Guarana. 3) *Gewürze*: Nelken; Zimmetblüthen; Safran; schwarzer und weisser Pfeffer; Nelkenpfeffer; Spanischer Pfeffer; Vanille; Sternanis; Muskatnuss und Muskatblüthe; Senf; Zimmet; Ingber. 4) *Pflanzentheile*, welche im gemahlenen Zustande häufig als Beimengung von Gewürzen angetroffen werden: Rothes Sandelholz; Curcumpulver; Leinsamenkuchennmehl; Mandelkleie; Rübölkuchennmehl; Eichelmehl; Hülsenfruchtmehl und Getreidefruchtmehl. Styl, Druck und Papier vorzüglich gut.

Indem Ref. das Buch allen Pharmaceuten, Droguisten, Sanitätsbeamten etc. angelegentlichst empfiehlt, möge noch daran erinnert werden, dass der Verfasser auch schon zahlreiche rohe Arzneikörper mikroskopisch untersucht und beschrieben hat, worüber in den vorhergehenden Jahresberichten immer Bericht erstattet worden ist.

4. Die unter Nro 55 angezeigte Broschüre von Köhler gehört ihrem grössern Inhalte nach der Toxocologie an, und indem ich dieser das ihr Angehörige überlasse, weise ich hier auf den weiter unten in der Pharmacie auf den Artikel „*Oleum Terebinthinae*“ hin, wo ich die Resultate der Untersuchung von Köhler über die merkwürdige Verbindung referirt habe, welche der Phosphor mit dem Terpenthinöl hervorbringt, und auf deren Bildung die antidotarische Wirkung des Terpenthinöls bei Vergiftungen mit Phosphor beruht.

5. Von dem unter Nro 59 aufgeführten Werke von Dammer liegt mir zur Beurtheilung nur die erste Lieferung vor, welcher noch 11 bis 12 Lieferungen bis zum Schluss folgen sollen, wonach das ganze Werk etwa 50 Druckbogen in gr. Lexicon-F. einnehmen und 4 bis 4½ Rthlr. kosten würde, ein gewiss sehr mässiger Preis, der mit den Leistungen dem Buche eine allgemeine Aufnahme zu sichern bezweckt. Das Werk ist für Chemiker, Aerzte, Pharmaceuten, Landwirthe, Lehrer und Freunde der Naturwissenschaft bearbeitet, und führt im grossen Spaltendruck mit Petitschrift alle Natur- und Kunstproducte in alphabetischer Ordnung vor, welche nur irgend eine practische Bedeutung haben und an welche sich ein hervorragendes theoretisches oder naturgeschichtliches Interesse knüpft, um bei jedem Artikel möglichst kurz und ohne weiter gehende Erörterungen anzugeben, was sie sind, so dass man darin kein Lehrbuch der Chemie erwarten darf. Auch darf man darin nicht die Kunstproducte suchen wollen, welche zur Zeit nur ein Interesse für die rein speculative Chemie besitzen. In so fern hat das Werk seine Eigenthümlichkeit, aber wenn Verleger oder durch denselben der Verfasser behaupten, dass ausser dem grossartigen und sehr kostspieligen, jetzt in zweiter kürzer gefassten und gedrängter gedruckten Auflage (Jahresbericht für 1871 S. 3 sub Nro. 17½ und S. 6 sub 1) erscheinenden Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler noch kein für das Publicum zugängliches Buch der Art in Deutschland existire, so ist diese Behauptung nicht richtig, indem wir bereits ein schönes Werk dieser Art von Wittstein besitzen, nämlich das „Vollständige etymologisch-chemische Wörterbuch“ desselben, welches 1847 in München bei Palm erschien, dem sich dann 1849, 1853 und 1858 noch 3 Ergänzungs-

hefte angeschlossen haben, und dessen Verbreitung wohl nur durch das genannte grosse Werk etwas beschränkt worden ist. Während das Werk von Dammer nach der Ankündigung 768 bis 832 Druckseiten umfassen wird, leistet das 2690 Druckseiten einnehmende Werk jedoch nicht allein ganz dasselbe, sondern noch viel mehr, namentlich die richtige Aussprache der Namen und deren Herleitung, die Bereitung und Eigenschaften der aufgenommenen Gegenstände. Es kommt also nur darauf an, welche Ansprüche die Käufer an Werke dieser Art machen. Selbstverständlich kann das Werk von Wittstein nur als bis zum Jahr 1858 reichend angesehen werden. Rede, Druck und Papier des Werks von Dammer können übrigens für sehr gut erklärt werden.

6. Das unter Nro. 60 angezeigte Werk von Neubauer & Vogel betrifft zwar nicht den eigentlichen Beruf des Pharmaceuten, aber Ref. hält es auch für seine Pflicht, dieselben auf dieses ausgezeichnete chemische Specialwerk aufmerksam zu machen. Wie oft wird in der neueren Zeit der Apotheker nicht von Seiten der Aerzte angegangen, irgend eine den Harn betreffende Untersuchung vorzunehmen oder ihm Belehrung darüber zu beschaffen, und da hier die gewöhnlich geübte Apothekenbewirthschaftung nicht ausreicht, so sucht man nach anderseitiger Belehrung und Unterweisung, und er kann sie in keinem anderen Werke sicherer und ausführlicher finden, wie in diesem von Neubauer & Vogel, welches auf jahrelangen eigenen Versuchen basiert und welches jetzt schon in der 6ten verbesserten und vermehrten Auflage vorliegt, die den sichersten Beweis für seine Brauchbarkeit und allgemeine Anerkennung gewährt, so dass es zwecklos seyn würde, hier noch etwas Anderes zu seiner Empfehlung anzuführen als im Allgemeinen den Inhalt desselben:

Im *ersten* Theil handelt Neubauer den physikalischen und chemischen Character des normalen Harns, die normalen Bestandtheile desselben, die abnormen Bestandtheile desselben, Harnsedimente, und zufällige Bestandtheile des Harns in betreff ihrer Eigenschaften, qualitativen und zuletzt quantitativen Bestimmung ab.

Im *zweiten* Theile hat Vogel die qualitativen und quantitativen Veränderungen des Harns, so wie die Untersuchung der Harnsteine und sonstigen Harnconcretionen bearbeitet.

7. Die unter Nro. 67 erwähnte Broschüre von Dragendorff hat in so fern ein besonderes geschichtliches Interesse, als sie nachweist, dass auch die gegenwärtigen Aerzte in Turkestan noch immer unter dem Einflusse der alten Araber (Ebn Sina, Ebn Baithar, Serapion etc.) stehen, und dass selbst die ursprünglichen Namen ihrer Heilmittel auch gegenwärtig noch wenig verändert worden sind. Die betreffenden Arzneikörper, welche meist auch uns schon lange bekannt waren, werde ich weiter unten bei den pharmacognostischen Miscellen specieller besprechen.

Als die im Vorhergehenden aufgestellte Literatur bereits zum Druck abgesetzt war, sind bei mir ferner noch am 31. December 1872 die ersten Bände der beiden, schon im Jahresberichte für 1870 S. 2. und 3 unter Nro. 18. und 24 angekündigten Werke zu einer Besprechung eingegangen. Um nun den planmässig mit Eintritt eines neuen Jahres festgestellten Beginn des Drucks dieser Jahresberichte nicht aufzuhalten, so vermag Ref. vorläufig nur den Zweck dieser beiden anscheinend werthvollen Werke darzustellen und die auf eine genügende Lectüre in denselbem zu gründende Beurtheilung der Leistungen im nächsten Jahresberichte folgen zu lassen, wozu ihm dann wohl beide Werke vollendet vorliegen dürften. Diese Werke sind:

a. *Die Elemente der Pharmacie.* Unter Mitwirkung von Dr. Jäger, Professor am Polytechnicum in Stuttgart, und Dr. Städel, Docent an der

naturwissenschaftlichen Facultät in Tübingen, herausgegeben von Dr. Henkel, Professor der Pharmacie in Tübingen. Mit sehr zahlreichen Holzschnitten. Leipzig bei E. Günther.

Dieses Werk hat den Zweck, die so riesig fortgeschrittenen allgemeinen Naturwissenschaften (Chemie, Physik, Mineralogie, Botanik und Zoologie) auf ihren gegenwärtigen Stande in einem Gewande darzustellen und zu lehren, worin der durch seine zahlreichen practischen Berufsgeschäfte sehr beschränkte Apotheker sich alle die Kenntnisse, welche sein Fach in allen Beziehungen erfordert, leichter erwerben kann, als wie aus den grossen und vollständigen Lehrbüchern der genannten Wissenschaften. Um diesen Zweck nun um so gediegener zu erreichen, haben sich die genannten 3 Autoren vereinigt und die Bearbeitung unter sich so vertheilt, dass jeder in seinem Fach wirkte, und dass daraus 3 selbständige, aber in gewissen Beziehungen doch zusammenhängende Werke hervorgegangen sind, nämlich 1) *Chemie, Physik und Mineralogie* von Dr. Städel; 2) *Allgemeine und medicinisch-pharmaceutische Botanik* von Henkel, und 3) *Medicinisch-pharmaceutische Zoologie* von Dr. Jäger. Das gesammte Werk hat 1870 heftweise zu erscheinen angefangen und konnten die 3 Theile desselben wegen ihres ungleichen Umfangs nicht gleichzeitig fertig werden, auch scheint der unerwartet eingetretene Tod von Henkel, nachdem er gerade seinen Theil vollendet hatte, etwas zögernd mitgewirkt zu haben. Fertig sind daher gegenwärtig nur erst die beiden ersten Theile, wovon der von Henkel 486 und der von Städel 927 Druckseiten umfasst. Beide tragen die Jahreszahl 1873. Die Zoologie soll im Laufe 1873 auch noch fertig werden. Druck und Papier vorzüglich gut.

b. *Untersuchungen*. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. Von Dr. H. Hager. Mit zahlreichen Holzschnitten. Erster Band. Leipzig 1871, bei E. Günther.

Das Werk hat 1870 heftweise zu erscheinen angefangen und liegt davon Ref. der erste Band mit der Jahreszahl 1871 vor. Wie gross der Umfang desselben werden soll, ist nicht ausgesprochen worden. Druck und Papier vorzüglich gut.

Der Zweck dieses Werks war nicht, eine Encyclopädie der Untersuchungen zu liefern; es soll vielmehr, worauf auch der Titel schon hindeutet, nur die chemisch-analytischen Methoden und solche Untersuchungsverfahren behandeln, welche dem Verlangen und dem Bedürfnisse des Apothekers, Technikers, Fabrikanten, Landwirths, Droguisten, Arztes, Beamten der Sanitäts- und Markt-Polizei, Steuerbeamten, des Richters etc. in den allermeisten Fällen genügen, dem einen zur practischen Anwendung, dem anderen zur Information. Die Fassung soll daher auf die Eigenschaft des rein Wissenschaftlichen keinen Anspruch erheben, wohl aber den practischen Interessen des geschäftlichen Lebens im Allgemeinen Genüge leisten.

Der höchst strebsame Verfasser dieses Werks ist durch seine pharmaceutische Centralhalle und andere Werke schon allgemein rühmlichst bekannt, und dürfte Ref. sich auch ohne speciellere Einsicht in dieses neue Werk gewiss nicht in der Annahme irren, dass dasselbe von allen Männern der genannten Fächer als eine angenehme Quelle des Rathes zu Untersuchungen begrüsst und benutzt werden wird.

# I. Pharmacognosie.

## a. Pharmacognosie des Pflanzenreichs.

### 1. Allgemeine pharmacognostische Verhältnisse.

*Wassergehalt frischer und lufttrockner Vegetabilien.* In der Meinung, dass wohl wenige Pharmaceuten von dem Wassergehalt in täglich gebrauchten und arglos für trocken gehaltenen Drogen eine richtige Vorstellung hätten, glaubt Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 7) seine, bei manchem Leser vielleicht ein ungläubiges Lächeln erregenden Erfahrungen darüber beim Nach-trocknen auf einem Wasserbade bei  $+100^{\circ}$  mittheilen zu müssen, indem dieselben ergeben hätten, dass der Gehalt an Wasser bei einigen Drogen  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{7}$  ihres Gewichts und bei mehreren käuflichen Pulvern 6 bis 10 Procent betragen könne, und dass daher diese Resultate sehr sorgfältig beachtet zu werden verdienen, weil die aus den Drogen bereiteten galenischen Heilmittel ja sehr ungleich ausfallen müssten, je nachdem man sie aus mehr oder weniger lufttrocknen oder nachgetrockneten Vegetabilien willkürlich darstellen würde.

Daneben glaubt Maisch annehmen zu dürfen, dass den Pharmaceuten auch der Verlust wenig bekannt sey, welchen frische Vegetabilien bis zum sogenannten lufttrocknen Zustande erleiden, weil sie ihren Bedarf gewöhnlich vom Droguisten bezögen, wiewohl ihnen viele Gewächse zum eignen Trocknen leicht zugänglich wären, welches Verfahren jedoch Maisch mit der Bemerkung nicht billigt, dass selbst gesammelte und getrocknete Vegetabilien um so viel schöner und werthvoller ausfielen, dass wohl Wenige, welche gute und wirksame Drogen zu würdigen verständen und einmal das Selbstsammeln und Trocknen unternommen und ihre Producte mit denen des Handels verglichen hätten, davon wieder ablassen würden. Da es nun für die Selbst-Einsammlung von Wichtigkeit ist, die Quantität zu wissen, welche frische Vegetabilien bis zu dem sogenannten lufttrocknen Zustande liefern, so theilt Maisch nach seinen Versuchen die Procente mit, welche die folgenden frisch eingesammelten Vegetabilien beim Trocknen bis zu jenem Grade zurücklassen:

Chimaphila umbellata, Blätter und Stengel . .	51,02
Mentha canadensis, blühendes Kraut . . . .	10,79
Scutellaria lateriflora, desgl. . . . .	22,32
Lobelia inflata, desgl. . . . .	23,44
Prunella vulgaris, desgl. . . . .	23,61
Nepeta Cataria, desgl. . . . .	23,61
Eupatorium perfoliatum, blühende Spitzen . .	23,28
Gnaphalium polycephalum, desgl. . . . .	36,63
Hypericum perforatum, desgl. . . . .	38,97
Datura Stramonium, Blätter . . . . .	11,30
Hepatica triloba, desgl. . . . .	28,35
Cassia marylandica, desgl. . . . .	29,08
Taraxacum officinale, im Octbr. ges. Wurzeln .	27,60

Diese Vegetabilien wurden dazu gesammelt, wenn sie weder durch Regen noch durch Thau aussen feucht waren; das Trocknen geschah unter einem luftigen Schoppen oder an einem gegen Regen geschützten Platz, und die angeführten Gewichtsprocente sind erst dann bestimmt worden, wenn die Vegetabilien in einer gewöhnlich als trocken angenommenen Atmosphäre nichts mehr an Gewicht verloren.

Wenn Maisch hieraus auch noch keine allgemeine Folgerungen zu machen sich berechtigt hält, so glaubt er doch schon danach annehmen zu dürfen, dass Pflanzen von feuchtem Boden, wie *Mentha canadensis*, und saftige Blätter, wie *Datura Stramonium*, durchschnittlich  $\frac{1}{9}$ , dagegen Pflanzen von trockenem Sandboden, wie *Gnaphalium* und *Hypericum*, im Durchschnitt  $\frac{1}{3}$  und andere Pflanzen  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichts an trockner Substanz liefern. Den ungleich geringeren Verlust bei der *Chimaphila umbellata* erklärt Maisch aus der holzigen Beschaffenheit ihrer Stengel und der Festigkeit ihrer Blätter.

Bestimmungen dieser Art besitzen wir übrigens schon mehrere, so namentlich von Haaxmann (Jahresb. für 1854 S. 3) und von Kurtz (das. für 1855 S. 2), welche eine viel grössere Anzahl von Vegetabilien auf ihren Verlust beim Trocknen prüften, und deren Resultaten sich nun die von Maisch in so fern anschliessen, als dieser mit Ausnahme der *Radix Taraxaci* nur andere Gewächse in einem anderen Theile der Welt prüfte. In Betreff der *Radix Taraxaci* könnte man wohl auf den Gedanken kommen, dass sie in Amerika mehr feste Bestandtheile erzeugt enthalte als bei uns, was aber auch anderen Ursachen zuzuschreiben sein dürfte.

Ausserdem glaube ich hier wieder an die so wichtigen Resultate erinnern zu sollen, welche Schoonbroodt (Jahresb. für 1869 S. 9—23) bei einer ungleich raschen Trocknungsweise erhalten hat, die nicht bloss eine sehr ungleiche Menge von Trockensubstanz, sondern auch eine sehr verschiedene chemische Beschaffenheit derselben in Gefolge haben kann.

Eine sich hieran schliessende sehr verdienstliche Arbeit ist von Kennedy (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 158) ausgeführt worden, indem er bei einer langen Reihe von *lufttrocknen*

Vegetabilien speciell nicht bloss den Verlust an hygroscopischem Wasser, sondern auch die Menge bestimmte, welche sie davon nachher an der Luft wieder aufnehmen. Den Wassergehalt, welchen sie *verlieren*, bestimmte er dadurch, dass er eine gewogene Menge von den Vegetabilien so lange einer Temperatur von etwa  $+50^{\circ}$  aussetzte, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahmen, und den *Verlust* auf Procente berechnete, und zur Ermittlung der Menge von Wasser, welche sie wieder *aufnehmen* können, liess er die warm getrockneten Vegetabilien 14 Tage an der Luft liegen, um sie dann wieder zu wägen und die *Zunahme* auf Procente zu berechnen. Für die Aufstellung der Resultate hat er die Vegetabilien zu Gruppen (Wurzeln, Blätter etc.) angeordnet, wie nun folgt:

## 1. Wurzeln, Rhizomen etc.

	Verlust	Zunahme
Lappa . . . .	16,25	10,40
Columbo . . . .	16	11,50
Taraxacum . . . .	15,25	9,75
Asclep. tuberosa	15,25	10,75
Cypripedium . . . .	14	5
Gentiana . . . .	13	9
Panax . . . .	12,75	4,75
Krameria . . . .	12,67	9,17
Polygonatum . . . .	12,60	6,8
Scilla . . . .	12,50	8,5
Althaea . . . .	12,50	8,5
Gossypium . . . .	12,40	6,4
Helleborus niger	12	8,25
Colchicum . . . .	11,50	8
Inula . . . .	11,40	6,4
Rheum . . . .	11,33	8,33
Spigelia . . . .	11,25	7,25
Podophyllum . . . .	10,33	6,73
Serpentaria . . . .	10,33	5,83
Senega . . . .	10,30	5,67
Asarum canadense	10,25	3,85
Valeriana . . . .	10,20	6
Sarsaparilla . . . .	9	4,5

## 2. Kräuter.

	Verlust	Zunahme
Absinthium . . . .	14	8,5
Hedeoma . . . .	12,25	8,25
Lobelia . . . .	11,6	5,6
Leonurus . . . .	10,8	5,2
Glechoma . . . .	10,33	6,33

## 5. Samen.

	Verlust	Zunahme
Stramonium . . . .	10	7

## 3. Blätter.

	Verlust	Zunahme
Uvularia perfol.	18	8
Conium . . . .	16	6
Cataria . . . .	14,5	11,5
Aconitum . . . .	14	9,25
Belladonna . . . .	13,75	5,75
Hyoscyamus . . . .	12,25	5,85
Senna alexandr.	12,2	7,2
Melissa . . . .	11,75	7,8
Matico . . . .	11	6
Tussilago . . . .	10,5	4,67
Salvia . . . .	10,5	8
Stramonium . . . .	10,33	7,83
Rosmarinus . . . .	10,25	6,65
Uva Ursi . . . .	10	4
Bucco . . . .	9,2	4,4

## 4. Blüten.

	Verlust	Zunahme
Lavandula . . . .	14,25	7,5
Arnica . . . .	13,8	8,8
Anthemis . . . .	9,8	6,8

## 6. Stengel und Hölzer.

	Verlust	Zunahme
Dulcamara . . . .	12	6,33
Quassia . . . .	10	8

## 7. Rinden.

	Verlust	Zunahme
Rhus glabrum . . . .	14,67	8,67
Xanthoxylum . . . .	14,5	8,5
Cinnamomum . . . .	10,5	6,5
Prunus virgin. . . .	10	5,25
China calisaya . . . .	9	2,8

## 8. Pulver.

	Verlust	Zunahme		Verlust	Zunahme
Rheum . . .	8,25	5,25	Rad. Colchici . .	9	6
Inula . . . .	8,33	5,30	Sanguinaria . .	9	7
Columbo . . .	8,5	7	Cimicifuga . .	9,8	4,8

Die Quantität der hygroscopischen Feuchtigkeit in den luft-trockenen Vegetabilien ist also durchgängig sehr erheblich; sie variirt von 10 bis zu 18 Procent und erklärt leicht, warum sie beim Aufbewahren bald verderben, schimmelig werden etc. Interessant und wichtig ist aber auch die Nachweisung der Menge von Wasser, welche einmal warm ausgetrocknete Vegetabilien an der Luft wieder aufnehmen, indem sie durchgängig weit geringer ist, wie die, welche sie beim warmen Trocknen verloren. Ueberhaupt lehren Versuche dieser Art, wie erheblich verschieden der Werth dispensirter Mengen von den Vegetabilien seyn kann, je nachdem man sie von Vorn herein mehr oder weniger scharf getrocknet hat, und je nachdem man sie nach einem warmen Trocknen wieder längere oder kürzere Zeit im Verkehr mit der Luft aufbewahrt hat, und dürfte daher wohl schon längst die Zeit gekommen seyn, dass Pharmacopoeen durch geeignete Vorschriften die Verhältnisse darüber regelten.

## 2. Allgemein verbreitete Bestandtheile in Pflanzen.

*Proteinstoffe.* Ueber die Proteinstoffe des Thier- und Pflanzenreichs hatte die Philosoph. Facultät der Universität München die folgende Preisaufgabe gestellt:

„Es ist wahrscheinlich, dass die eiweissartigen Körper des animalischen Organismus, sogenannte Proteinstoffe, nur als Modificationen der in dem vegetabilischen Organismus schon erzeugten eiweissartigen Stoffe betrachtet werden dürfen. Die Facultät wünscht daher eine Zusammenstellung der Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Thier- und Pflanzenproteinstoffe (Albumin, Casein, Fibrin), sowie kritische Sichtung und Erweiterung der bisherigen Angaben auf Grund eigener Untersuchung.“

Darauf hat nun Brittner eine Arbeit eingereicht und damit auch den Preis gewonnen. Der Gegenstand involvirt allerdings, wie leicht einzusehen, mancherlei Interessantes für die Pharmacie, aber zur richtigen Auffassung und Würdigung muss die Abhandlung darüber in ihrem ganzen Umfange gelesen werden, und ist es mir daher angenehm, nachweisen zu können, dass sie in „Buchn. N. Repert. XXI, 65—108 und 129—150“ vollständig abgedruckt worden ist, weil sie hier die planmässigen Grenzen dieses Berichts zu sehr überschreiten würde.

Daneben macht Ref. auch auf das in der Literatur S. 6 unter Nro. 64 angeführte Werk von Ritthausen aufmerksam.



### 3. Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

#### Mycetes. Pilze.

Mit dem Bestandtheil im *Boletus cyanescens* und in anderen Pilzen (*B. picrodes*, *Satanas luridus*, *S. calopus*, *pachypus* etc.), welcher in Berührung mit der Luft eine tief indigblaue Farbe annimmt, die sich daher auch bei jenen Pilzen auf verletzten Stellen oder Bruchflächen bekanntlich so schön entwickelt, hat Ludwig (Archiv der Pharmacie CXIX, 107—117) eine lange Reihe von Reactionen angestellt, woraus er allerdings folgert, dass darin ein eigenthümliches organisches Chromogen vorkomme, dessen Isolirung ihm aber noch nicht so gelungen ist, um dasselbe genügend chemisch characterisiren zu können. Apotheker Dr. Gonnemann in Neustadt bei Coburg hatte dazu Pilze an Ludwig in Jena gesandt und hat seine Beihülfe auch weiter zugesagt, um die Untersuchung weiter zu verfolgen.

*Spermoedia Clavus*. Der im Jahresberichte für 1864 S. 13 mitgetheilten Arbeit hat Wenzell (Archiv der Pharm. CC, 256) die folgende Darstellung von *Ecbolin* und *Ergotin* aus Mutterkorn hinzugefügt:

Man lässt 1 Pfund pulverisirtes Mutterkorn mit 1 Pfund schwachem Alkohol 4 Tage lang maceriren, presst den erzeugten Auszug ab, behandelt den Rückstand noch einmal so mit 6 Unzen Alkohol, filtrirt beide Auszüge zusammen durch ein genässtes Filtrum, um fettes Oel darauf zurückzulassen, versetzt sie für allemal 16 Unzen mit 1 Unze Weinsäure, lässt 24 Stunden lang ruhig stehen und filtrirt den dabei ausgeschiedenen Weinstein ab. Das Filtrat wird mit  $1\frac{1}{2}$  Unzen gelöschtem Kalk und 3 Unzen Thierkohle vermischt, unter Umrühren damit zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol siedend extrahirt, bis der Auszug 24 Unzen beträgt und dieser dann auf 6 Unzen destillirend verdunstet, woraus sich dann beim Erkalten und ruhigen Stehen noch etwas Mykose (Mutterkornzucker) abscheidet. Das Filtrat davon enthält nun Ecbolin und Ergotin in fast reinem Zustande, weil die Weinsäure den Gehalt an Kali ausgeschieden hatte, von dem absoluten Alkohol nur wenig Mykose aufgelöst worden war, durch das Kalkhydrat nicht allein das Trimethylamin frei gemacht wurde, so dass dieses bei dem Verdunsten weggehen konnte, sondern auch Phosphorsäure, Ergotinsäure, überschüssige Weinsäure und Farbstoff in unlösliche Verbindungen übergingen, und weil die Thierkohle noch weiter entfärbend wirkte. Wird daher das Filtrat mit einem gleichen Volum Aether vermischt, so scheidet sich das

*Ecbolin* in weissen Flocken aus, welche abfiltrirt beim Abdunsten des Aethers sehr bald zerfliessen und braun werden. Es reagirt stark alkalisch und wird sowohl durch Phosphormolybdän-

säure als auch durch Quecksilberchlorid gefällt. — Wird die dann abfiltrirte Flüssigkeit destillirend bis auf  $1\frac{1}{2}$  Unzen verdunstet und Aether in doppeltem Volum dazu gesetzt, so scheidet sich das *Ergotin* halbflüssig ab. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und wird die Lösung sowohl durch Phosphormolybdänsäure als auch durch Gerbsäure, aber nicht durch Quecksilberchlorid gefällt. (Vergl. Jahresber. für 1867 S. 20; für 1869 S. 27 und für 1871 S. 14.)

*Vorkommen.* Während des nassen Sommers 1871 wurde Enders (Archiv der Pharmacie CCI, 58) öfter Mutterkorn zum Ankauf angeboten, und bei einer Portion desselben bemerkte er noch ansitzende Spelzen von Gerste; die ihn zu einer Nachfrage veranlassten, welche dann ergab, dass die ganze Portion auf einem Gerstenfelde eingesammelt worden war. Das Mutterkorn selbst war übrigens in keiner Weise von dem von Roggen verschieden. — Dass Mutterkorn auch auf Gerste vereinzelt vorkommen kann, davon haben Andere und auch Ref. genügende Beispiele, aber ein solches massenhaftes Vorkommen bleibt doch interessant und der Mittheilung werth.

#### Lichenes. Flechten.

Die im Jahresberichte für 1869 S. 27 besprochene vortheilhafte Verwendung der Flechten zur Erzeugung von Brantwein und Spiritus hat sich, zufolge einer aus der „Neuen Börsenzeitung vom 26. Febr. 1872“ entnommenen und in dem „Archiv der Pharmacie CC, 343“ mitgetheilten Nachricht, von Schweden aus nun auch schon in mehrere russische Provinzen, worin die Flechten massenhaft wachsen, mit einem Erfolg ausgedehnt, dass der neue Industriezweig hier einen Reingewinn bis zu 100 Proc. ergeben soll.

*Lobaria pulmonacea* Link (*Sticta pulmonacea* Ach.). Bekanntlich hat Weppen 1838 in dieser Flechte ein neutrales *Stictin* aufgestellt, welches Knop & Schnedermann (Jahresb. für 1847 S. 76) für eine Säure erklärten und

*Stictinsäure* nannten, ohne die Zusammensetzung derselben zu ermitteln und ihre Eigenschaften weiter zu verfolgen, als zu ihrer Unterscheidung von der Cetrarsäure erforderlich war. Seit der Zeit ist meines Wissens nie wieder die Rede davon gewesen, und erinnere ich an diese ihre kurze Geschichte, weil Knop (Chem. Centralbl. 3. F. III, 173) jetzt in der

*Parmelia saxatilis* Ach. (*Lobaria adusta* Hoffm.) eine neue Flechtensäure aufgefunden und

*Lobarsäure* genannt hat, welche wegen der nahen Stellung dieser Flechte zur *Lobaria pulmonacea* vielleicht dieselbe Säure seyn könnte, aber Knop hat sie damit nicht verglichen und früher auch von der Stictinsäure zu wenig Attribute angegeben, um anderseitig damit verglichen werden zu können. — Die neue Säure wird aus der *Parmelia saxatilis* auf folgende Weise erhalten:

Man zieht die Flechte mit Aether aus, destillirt von dem filtrirten Auszuge den Aether grösstentheils ab, lässt den Rest an der Luft freiwillig davon verdunsten, löst den Rückstand in siedendem absoluten Alkohol auf, setzt der Lösung eine mässige Menge von Benzol zu und lässt die Lösung verdunsten, wobei die Lobarsäure, was für sie so sehr charakteristisch ist, in aus lauter dünnen Krystallblättchen zusammengesetzten warzenförmigen Conglomeraten anschießt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren in derselben Art wird sie dann völlig rein erhalten.

Die Lobarsäure ist völlig farblos, in Wasser ganz unlöslich, aber in siedendem absoluten Alkohol und warmem Aether reichlich löslich, und beim Erkalten bleiben erhebliche Mengen davon in der Lösung, während die einmal aus der Lösung angeschossenen Krystalle der Säure sich nur sehr schwierig und langsam in kaltem Aether und absolutem Alkohol wieder auflösen. Die trockne Säure ist geschmacklos und schmeckt namentlich nicht bitter (was der Annahme allerdings widerspricht, dass sie Stictinsäure seyn könnte). Als Säure ist sie so schwach, dass sie vielmehr mit einem krystallisirbaren Harze verglichen werden könnte, zumal sie beim Erhitzen zu einem gelben Liquidum schmilzt und dann unter Ausstossen von dicken brennbaren Dämpfen, woraus sich nichts Krystallinisches condensirt, verkohlt und beim Zerreiben im Mörser so stark elektrisch wird, dass das Pulver weit umhersprüht. Vom Barytwasser und Kalkwasser wird die Säure kalt nicht aufgelöst, auch beim Kochen nicht, wiewohl sie dabei eine flockige Beschaffenheit annimmt. Setzt man die Säure unter Druck dem Einfluss von Ammoniak aus, so bleibt sie im Ansehen unverändert und nimmt dabei auch nur ganz unbedeutend im Gewicht zu. Löst man die Säure in absolutem Alkohol und fügt der Lösung zuerst Barytwasser und dann Wasser hinzu, so bleibt die Mischung klar, und dasselbe ist auch der Fall, wenn man den Versuch mit Kalkwasser anstellt. Von Ammoniakliquor wird die Säure ohne Färbung aufgelöst, aber an der Luft nimmt die Lösung eine rosenrothe Farbe an, und beim Verdunsten bleibt dann ein amorpher violett-brauner Rückstand. Ebenso bildet die Lobarsäure mit Kalilauge eine farblose Lösung, welche an der Luft eine ebenfalls rosenrothe Farbe annimmt und dann beim Eintrocknen einen violetten, in dicken Schichten einen braun-violetten Rückstand gibt. Mit Chlorkalk und Wasser angerieben bringt die Lobarsäure weder eine Röthung noch andere Färbung hervor. Versetzt man die Lösung der Lobarsäure in absolutem Alkohol mit der Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Wasser und darauf mit Wasser, so erfolgt ein grüner Niederschlag, der ein Gemisch von lobarsaurem und basisch-essigsaurem Kupferoxyd ist.

Bei 3 Elementar-Analysen wurden unter sich und mit der Formel  $C^{34}H^{32}O^{10}$ , welche Knop berechnet, wohl übereinstimmende Resultate erhalten. Sie unterscheidet sich daher von der

Evernsäure =  $C_{34}H_{32}O_{14}$  (Jahresb. für 1870 S. 33) durch den Mindergehalt von 4 Atomen Sauerstoff.

### Algae. Algen.

*Laminaria saccharina* (Fucus saccharinus). Ueber diese anscheinend in allen Meeren vorkommende und wohlbekannte Alge hat Palm (Archiv der Pharmac. CXCI, 226) verschiedene, ihre botanische Beschaffenheit und medicinische Anwendung betreffende Verhältnisse wieder in Erinnerung gebracht und denselben eine neue Analyse ihrer Asche hinzugefügt.

Diese Alge ist in Lahore und Kaschmir (Ostindien) selbst officinell, man nennt sie dort *Gilenke-pater*, d. i. Mittel gegen Kropf. Palm bekam davon Exemplare aus den Salzseen am Himalajah durch einen Muhamedaner, der in russischen Diensten als Militairarzt fungirt, nach dessen Aussage sie dort *Schorum Doru* genannt und von muhamedanischen Aerzten gegen Kropf, Scrophulosis, Syphilis und verschiedene Hautkrankheiten angewandt wird. Ausserdem führt Palm noch eine Menge von Uebeln auf, gegen welche man sie nach Honigberger (Jahresb. f. 1858 S. 20 sub Nro. 32) als Heilmittel anwendet.

Palm beschreibt die erhaltene Alge eben so, wie uns von Botanikern etc. längst bekannt ist. Beim Verbrennen und Einäschern bekam er daraus 2,628 Procent Asche, bestehend aus

Natrium . . .	0,4287	Jod . . . . .	0,0992
Magnesium . .	0,2400	Eisenoxyd . . . . .	0,0400
Thonerde . . .	0,2700	Schwefelsäure . . . . .	0,1295
Calcium . . .	0,1012	Kieselsäure . . . . .	0,1570
Kalium . . . .	0,1300	Phosphorsäure . . . . .	Spuren
Chlor . . . . .	0,3874	Unaufschliessbare Körper	0,1470

und aus *Kohlensäure*, deren Menge aber nicht bestimmt wurde. Hiernach berechnet Palm den Gehalt an Jod für die Alge selbst auf 1 Procent mit dem Bemerken, dass noch keine Pflanzensubstanz mit einem so grossen Gehalt an Jod bekannt geworden sey. Der Gehalt an Jod etc. scheint übrigens darin sehr zu variiren, wenn man die früheren Resultate von Witting und Marchand (Jahresb. für 1858 S. 7 und für 1864 S. 10) damit vergleicht. Seine Vorgänger haben darin auch Brom gefunden, was Palm nicht darin gesucht zu haben scheint. Endlich so erinnert Ref. daran, dass man wegen des grossen Gehalts an Jod gerade diese Alge zur Bereitung einer *Aethiops vegetabilis* genannten Kohle empfohlen hat, welche nach älteren Vorschriften aus den jodarmen Fucus vesiculosus hergestellt werden soll.

### Lycopodiaceae. Lycopodiaceen.

*Lycopodium clavatum*. Die Forderungen, welche die Pharmacopoea helvetica und die Pharmacopoea germanica an ein zulässiges *Lycopodium* stellen, sind von Flückiger (Schweizerische

Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 268) kritisch besprochen worden. Die erstere verlangt ganz kurz, dass das *Lycopodium* unter einem Mikroskop nur die eigenthümlich geformten Sporen ausweisen, auf Schwefelkohlenstoff schwimmen und in Terpenthinöl untersinken soll, während die *Ph. germanica* dasselbe ausführlich schildert, ohne nach Flückiger dadurch mehr zu erreichen, wie die *Ph. helvetica* mit 2 Zeilen, so dass höchstens nur das vorgeschriebene Schütteln mit Wasser unmittelbar auf die Entdeckung von Schwefel führen könne. Eine mikroskopische Beschauung schreibt aber auch die *Ph. germanica* vor, worin wir allgemein anerkanntermaassen das sicherste Mittel besitzen, um sowohl das *Lycopodium* als echt festzustellen und um sogleich fremde Beimischungen darin zu erkennen.

Nach Flückiger hat das *Lycopodium* 1,062 spec. Gewicht bei  $+16^{\circ},3$ , es schwimmt daher auf reinem Schwefelkohlenstoff, welcher bekanntlich 1,272 spec. Gewicht hat, während Stärke mit ihrem spec. Gewicht von 1,5 bis 1,6 und noch leichter unorganische Beimischungen daraus gleichsam abgieselt werden und in dem Schwefelkohlenstoff zu Boden sinken. In Terpenthinöl von 0,86 spec. Gewicht muss dagegen das *Lycopodium* untersinken, specifisch leichtere Beimischungen aber müssen darin aufsteigen.

Durch das Schütteln mit reinem Schwefelkohlenstoff können also Gyps, Sand, Stärke etc. sofort im *Lycopodium* erkannt und nachgewiesen werden, und etwa vorhandener Schwefel würde der Schwefelkohlenstoff auflösen und nachher beim Verdunsten zurücklassen.

Das *Lycopodium* enthält nach Flückiger nicht 6 Procent fettes Oel, wie bisher nach Bucholz's Bestimmung allgemein angenommen wurde, sondern 20 Procent und noch darüber, aber dieses Oel wird aus den Sporen, so lange die Wände derselben unverletzt sind, durch Schwefelkohlenstoff nicht ausgezogen.

In der „Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 236“ wird folgende Kundgebung vom Rhein mitgetheilt: Das *Lycopodium* kostet jetzt 25 Gr. bis 1 Thlr.; die armen Sammler nehmen zum Sammeln einen Roggenmehlsack, der nicht gut ausgeklopft ist! Ein anderer solch' armer Kerl sammelte gerade, als ihm der Wind den Pollen vom *Pinus* dazwischen jagte. Ein dritter armer Teufel hatte wahrscheinlich eine leere Büchse der *Revalenta arabica* zum Sammeln, die nicht gut ausgeklopft worden, denn es war Bohnenmehl darin. Passirt im Jahre 1872. In 3 Sorten aus 3 Quellen natürlich nur Spuren! — Offenbar soll damit angedeutet werden, dass man nicht berechtigt sey, dergleichen unwesentliche und ohne alle Absicht hineingekommene geringfügige Beimischungen zu tadeln oder zu strafen.

#### Filices. Farrn.

*Nephrodium Filix mas.* In seinem Vegetabilien-Bericht spricht sich Hampe (Leipz. Apotheker-Zeitung XVII, 116) sehr tadelnd

darüber aus, dass man die sogenannte Radix Filicis geschält oder mundirt und selbst noch dazu gepulvert verlange, da sie doch in beiden Zuständen so rasch verdürbe und zimmetfarbig werde, dass man sie in Apotheken nur sehr selten revisionsfähig antrefte und ungleich viel mehr davon weggeworfen werden müsste als man davon verbrauche und anwenden könne, in Folge dessen es ihm als Lieferanten schwer werde, den Anforderungen immer mit guter Waare zu entsprechen, während sowohl das Rhizom als auch die darauf sitzenden Wedelbasen in ihrer braunen lederartigen Rinde weit länger grün und wirksam blieben.

Dieser Tadel trifft übrigens nur die Apotheker, welche keinen Sinn dafür haben, die Drogue selbst einzusammeln und für jede Dispensation zu präpariren, aber nicht der Pharmacopoe, denn diese verlangt nur Pulver von der geschälten Drogue, aber nicht, dass man den ganzen eingesammelten oder eingekauften Vorrath geschält oder als Pulver aufbewahren solle.

Nach den auf vieljährige practische Erfahrungen sich gründenden Forderungen von Dr. Ullersperger soll man, um das wirksamste Mittel in Anwendung zu bringen, 1) ganze Wurzelsysteme von steinigem Boden Mitte August bis Mitte September einsammeln und aufbewahren, 2) für jede Dispensation davon die vorderen jüngeren Wedelbasen der beiden letzten Jahre, je nach der Entwicklung der Pflanze, also höchstens 32 abbrechen, die übrigen sammt dem Rhizom wegwerfen, jene jüngeren aber von Spreuschuppen und dem oberen abgestorbenen Ende befreien und *ungeschält* so zerstoßen, dass das Pulver nicht gesiebt zu werden braucht. So lange Pharmacopoeen diese Regeln nicht gesetzlich vorschreiben, scheint Hampe's begründeter Tadel doch fortbestehen zu sollen.

#### Gramineae. Gräser.

*Agropyrum repens*. Die *Queckenwurzeln* sind von H. Ludwig & Müller (Archiv der Pharmac. CC, 132) auf die in demselben vorkommenden Zuckerarten und deren Erzeugung darin aus Dextrin oder aus einem Glucosid durch Spaltung desselben einer chemischen Prüfung unterworfen worden, und theilen sie vorläufig die bereits erhaltenen Resultate mit.

Im Allgemeinen fanden sie keinen eigenthümlichen Zucker, sondern nur *Fruchtzucker* und *Traubenzucker*, welche neben anderen Stoffen aus den Quecken mit Alkohol ausgezogen worden waren, und nach den angegebenen Verhältnissen kommt der Fruchtzucker in vorwaltender Menge darin vor.

In dem nach der Behandlung mit Alkohol aus den Quecken durch Wasser erhaltenen Auszuge fanden die Verff. kein wirkliches Dextrin, aber dafür

1) ein *eigenthümliches, durch Spaltung links rotirendes Zucker lieferndes und mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen in eigenthümlicher Weise gepaartes links rotirendes Gummi*, und



2) *eigenthümliche mit organischen Substanzen gepaarte, süß schmeckende Uebergangsproducte zwischen dem genannten Gummi und Fruchtzucker.*

Nach der beliebten ungewöhnlichen Characterisirung kann über die eigentliche chemische Bedeutung der hier unter 1 und 2 aufgestellten Körper noch kein klarer Begriff aufgefasst werden, der sich aber wohl einmal aus einer in Aussicht gestellten Fortsetzung ergeben dürfte.

Dass die Verff. keinen *Mannazucker* fanden, kann seinen Grund in ungleichen terrestrischen und cosmischen Verhältnissen haben, unter welchen die angewandten Quecken vegetirt hatten. Bekanntlich hatte Pfaff 1821 in dem *Mellago Graminis* der Apotheken öfter eine körnige Krystallisation beobachtet, worin er nach der Isolirung daraus einen Zucker erkannte, den er mit Mannit verglich, davon aber wesentlich verschieden fand, daher *Graswurzelzucker* nannte, und welcher dann als ein eigenthümlicher Bestandtheil der Quecken angesehen wurde, bis Berzelius ihn aber doch als Mannit betrachten zu müssen glaubte. Als hierauf Stenhouse (Jahresb. für 1844 S. 26) darüber Gewissheit erhalten wollte, erhielt er aus den Quecken nach Pfaff's Angaben keinen Zucker der Art, sondern statt dessen saures oxalsaures Kali, während Völkner (Jahresb. für 1846 S. 31) nachher aus den Quecken, welche in einem trocknen und heissen Sommer gewachsen waren, eine reichliche Menge von einem Zucker bekam, welchen er wohl ganz unzweifelhaft als Mannit constatirte, den er aber als nicht immer in den Quecken vorkommend ansehen zu sollen glaubt, da er in nassen und kalten Jahren gewachsene Quecken weit weniger süß schmeckend fand.

Auf Grund seiner früheren Arbeit über das Vorkommen der Milchsäure im Thier- und Pflanzenreich (Jahresb. für 1857 S. 121 und 182) kam Ludwig nun auf den Gedanken, dass der Graswurzelzucker von Pfaff vielleicht ein Gemenge von milchsaurem Kalk und Mannit gewesen seyn könnte, und zur Prüfung dieser Vermuthung bot ein alter *Mellago Graminis* mit einem starken körnigen Absatz, welchen sein Mitarbeiter Müller aus der Apotheke seines Bruders zugesandt bekam, eine gute Gelegenheit dar, und der daraus isolirte körnige Absatz erwies sich in der That als milchsaurer Kalk, ob sich aber auch Mannit in Gesellschaft mit demselben befand, wurde nicht weiter ermittelt.

Nach diesen Ergebnissen dürfte übrigens schon jetzt gefolgert werden können, dass die Quecken je nach verschiedenen cosmischen und terrestrischen Einflüssen in ihren Bestandtheilen sehr variiren, dass sie erhebliche Mengen von Mannit erzeugen können und dass, wenn die medicinische Anwendung, wie Ref. sich überzeugt hält, wesentlich auf den Gehalt an Mannit beruht, die Umstände aufgesucht und vorgeschrieben werden müssen, unter denen die Erzeugung von Mannit in den Quecken gehörig vor sich geht.



## Irideae. Irideen.

*Iris*. Auf einer Reise in Italien haben Groves (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 229) und Hanbury (das. 230) die *Veilchenwurzel*-Industrie verfolgt und gefunden, dass sie in den letzteren Zeiten eine solche Beschränkung erfahren hat, dass die Pflanzungen nur noch verhältnissmässig ein geringes Areal in der Umgegend von Florenz einnehmen, dass man ferner nicht allein *Iris florentina*, sondern auch *Iris pallida* und *Iris germanica* anbaut, und dass die Wurzel des Handels vielmehr von den beiden letzten Iris-Arten, als von der *Iris florentina*, gewonnen wird. Groves macht auch noch mehrere andere geschichtliche und statistische Mittheilungen darüber, worauf ich hier nur hinweisen kann.

Die *Veilchenwurzel* ist ferner von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 302) mikroskopisch studirt und beschrieben worden.

Für diese Untersuchung nützt ein Querschnitt des Rhizoms wenig, weil dasselbe fast nur aus einem sehr stark entwickelten centralen Parenchym besteht, umgeben mit einem sehr einfachen Ring von Gefässen, auf dem dann die Corticalsichten folgen. Am zweckmässigsten ist es hierzu, dünne Schnitte einige Stunden lang in Wasser maceriren zu lassen, um die Stärke führenden Zellen zu isoliren und dann ein feines Pulver von dem Rhizom in Glycerin oder in Balsam zu untersuchen.

Die Zellen des Parenchyms sind gross, aber unregelmässig geformt und mit einer grossen Menge von Stärkekörnern erfüllt. Die Gefässe sind nur wenig zahlreich und besitzen auch ganz den gewöhnlichen Typus, was auch bei den Holzfasern der Fall ist. In Verbindung mit den Gefässen erkennt man sehr grosse prismatische Krystalle, welche eine prachtvolle Doppelbrechung ausweisen.

Die Stärkekörner sind die alleinigen Bestandtheile des Rhizoms, mit denen man sich genau bekannt machen muss. Sie sind gross, ziemlich einander gleich in der Grösse, variirender aber in der Form. Der Hilus bildet gewöhnlich eine Längsfurche, ist selten strahlig und noch seltener punctirt. Sie sind vorwaltend oval, zuweilen reibsteinförmig, dreieckig und klein auch rund. Die grössten sind abgeflacht und etwas concav. Alle zeigen im polarisirten Lichte ein mit der Form der Körner variirendes Kreuz. Ein in der gewöhnlichen Weise durch Schaben von dem Rhizom hergestelltes rauhes und in Canadabalsam eingeweichtes Pulver gewährt im Polariscope ein reizendes Bild von der Gegenwart der vorhin angeführten Krystalle und Holzfasern, welche sämmtlich, aber verschieden, doppelbrechend sind. Die Krystalle erscheinen als gute Ringe.

In Marmeladen und Schnupftaback, wozu man nach Hassall die pulverisirte Veilchenwurzel als Verfälschung gebrauchen soll, hat Pocklington dieselbe nicht auffinden können.

*Crocus sativus*. Unter dem Namen *Afrikanischer Safran* hat Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 110) von mehreren Seiten (nämlich von Ebert in Chicago, Breithaupt & Wilson und von McKesson & Robbins in New-York) 5 Proben einer neuen Safransorte bekommen, welche er sämmtlich als einen falschen Safran erkannte. Drei davon waren entschieden die wohlbekannten Blüten von *Carthamus tinctorius*, aber die vierte Probe zeigte sich wesentlich verschieden und so beschaffen, dass er sie für die Blüten einer Scrophularinee erklärt und folgendermassen beschreibt:

Getrocknet sind diese Blüten schmutzig grünlichbraun. Ihre Länge beträgt etwa 1 Zoll, die der Röhre  $\frac{3}{4}$  Zoll, und der Durchmesser der letzteren etwa  $\frac{1}{10}$  Zoll; der Schlund aufgeblasen und glatt; der Saum etwas 2-lippig; 1 steriles Staubgefäss mit fast freiem Staubfaden, die fruchtbaren Staubgefässe didynamisch. Da diese Blüten völlig von Kelch, Fruchtknoten und Griffeln befreit waren, so vermochte Maisch nicht, diese Scrophularinee specieller botanisch zu bestimmen. Wasser färbt sich damit intensiv gelb, aber schon wegen der so dunklen Farbe und der steifen Structur kann diese Drogue nicht leicht mit echtem Safran verwechselt werden.

Nach Maisch's Beschreibung glaubt Jackson (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 904) sicher annehmen zu können, dass die fragliche Scrophularinee die

*Lyperia crocea* Eckl. betreffe, welche in der Cap-Colonie wachse, und theilt er wörtlich mit, was Pappe in seinem „Prodromus Florae Capensis medicae“ über die botanischen Verhältnisse, Anwendungen als Heil- und Farbmittel etc. angibt. In der Cap-Colonie kommen nach Pappe wohl 30 Arten der Gattung *Lyperia* vor, welche meist gelbe oder purpurfarbige Blumen haben, deren Farbe aber gewöhnlich beim Trocknen in Gelb übergeht. Die Blüten der *Lyperia crocea* werden aber eigentlich nur benutzt und häufig auch mit den Blüten der übrigen *Lyperia*-Arten vermischt. Jackson bemerkt, dass dieser sogenannte „Afrikanische Safran“ von Zeit zu Zeit auch in England importirt worden sey, um ihn zum Färben anzuwenden. — Ohne Zweifel ist der von Archer (Jahresb. für 1866 S. 33) beschriebene

*Cap-Safran* dieselbe Drogue gewesen, deren Ursprung derselbe aber nicht weiter ermittelte, als dass er sie für die Blüten einer Scrophularinee erklärte.

*Persischer Safran*. Unter diesem Namen hat Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 364) kürzlich eine Probe von Teichgräber in Berlin erhalten, welche theilweise dicke und zusammenhängende Klumpen bildete, stark nach Fett roch und woraus nur wenig wahre Safrannarben ausgelesen werden konnten, während der grösste Theil aus schmalen gelben Blumenblättern bestand, die mit einem dicken fetten Oele, welches Hager für ein mit Curcuma gelb gefärbtes Provenceröl hält, getränkt waren. Dieser Safran färbte damit geschüttelten Petroleumäther gelb, und da

echter Safran keinen Farbstoff an Petroleumäther abgibt, so ist er dadurch leicht davon zu unterscheiden.

#### Asphodeleae. Asphodeleen.

*Scilla maritima*. Die getrockneten Schalen des Bulbus squamosus dieser Asphodelee sind von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 281) mikroskopisch untersucht worden.

Sie bestehen aus Parenchym mit Gefässbündeln, die in zwei äussere Schichten von halb zusammengedrückten Zellen oder falschen Membranen eingeschlossen sind. Die Zellen des Parenchyms sind unregelmässig geformt und dünnwandig, aber nicht grubig oder porös. Die Gefässe sind aus grubigen Gefässen und Spiralgefässen zusammengesetzt, aber die Gefässe und Bündel sind weder gross noch sonst bemerkenswerth. Das eigentlich Interessante besteht in der Gegenwart einer grossen Anzahl von prismatischen Raphiden, welche phosphorsaurer Kalk zu sein scheinen (nach Schroff — Jahresb. für 1864 S. 21 — aber entschieden oxalsaurer Kalk sind), und welche von dem Pulver der Schalstücke 6 bis 10 Procent betragen. Gummi und unkrystallisirbarer Zucker machen den Inhalt der übrigen Zellen aus. — Verfälschungen des Pulvers, namentlich mit Mehl und Stärke, sind mithin leicht zu entdecken.

*Aloe vulgaris* etc. Ueber die verschiedenen Aloesorten sind mehrere Erfahrungen mitgetheilt worden:

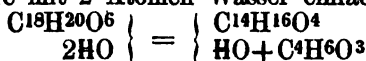
a. *Socotara-Aloe*. Im Jahresberichte für 1865 S. 13 ist angegeben worden, dass Hlasiwetz durch schmelzendes Behandeln einer reinen Socotara-Aloe mit Kalihydrat sowohl  $\text{Orcin} = \text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}^4$  als auch *Paraoybenzoesäure*  $= \text{HO} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^5$  als Producte von den Bestandtheilen der Aloe erhalten hatte. Dieses Resultat ist jetzt von Weselsky (Berichte der deutsch.-chem. Gesellsch. zu Berlin V, 168) in so weit bestätigt worden, dass die genannten beiden Körper wirklich und als Hauptproducte dabei auftreten, dass sich aber unter den Producten auch noch ein dritter Körper befindet, den er wegen seiner sauren Eigenschaften

*Alorcinsäure* genannt und nach der Formel  $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^6 = \text{HO} + \text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^5$  zusammengesetzt gefunden hat. Die Isolirungsweise derselben soll später mitgetheilt werden, um vorläufig davon nur die folgenden Eigenschaften anzugeben:

Die Alorcinsäure bildet feine, spröde, im Ansehen der Gallussäure ähnliche Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, aber in siedendem Wasser sowie in Alkohol und Aether leicht lösen. Beim Erhitzen verbreitet sie einen cumarinähnlichen Geruch, verliert 1 Atom Wasser und sublimirt als wasserfreie Säure. Mit Kalk, Baryt und Kupferoxyd wenigstens bildet sie krystallisirende Salze. Die Lösung der Säure in Wasser wird nicht durch Eisenchlorid gefärbt und durch Bleizucker nicht gefällt, aber Bleiessig bildet darin einen weissen Niederschlag, der an der Luft roth

wird. Versetzt man die Lösung der Säure mit einem Alkali bis zur alkalischen Reaction, so färbt sie sich allmählig kirschroth. Unterchlorigsaure Alkalien färben die Lösung prächtig purpurroth, welche Farbe durch einen Ueberschuss wieder verschwindet. Aus der Trommer'schen alkalischen Kupferlösung scheidet die Säure beim Erwärmen rothes Kupferoxydul ab.

Beim Behandeln mit schmelzendem kaustischen Kalihydrat setzt sich die Säure mit 2 Atomen Wasser einfach nach



in *Orcin* und in *Essigsäurehydrat* um, und ist Weselsky daher der Ansicht, dass die Alorcinsäure in nächster Beziehung zur *Boerninsäure*  $= \text{HO} + \text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^7$  stehe, weil diese Säure ebenfalls Orcin hervorbringe, aber nach Steinhause und Hesse (Jahresb. für 1861 S. 13) entsteht die Everninsäure neben Orcin und Everninsäure aus der Evernsäure, und kann die Everninsäure dann nicht wohl noch einmal Orcin hervorbringen.

b. *Barbadoes-Aloe*. Für die Bereitung der *Chrysaminsäure* hat es Tilden (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 845) zweckmässiger befunden, aus der Barbadoes-Aloe zuerst das reine Aloin, welches er, Flückiger's „Nataloin“ (Jahresb. für 1871 S. 19) entsprechend,

*Barbaloin* zu nennen vorschlägt, in der nach ihm in demselben Jahresberichte S. 15 referirten Weise darzustellen und dieses dann erst mit Salpetersäure zu oxydiren, weil es ja der Körper ist, woraus sich die Säure erzeugt und diese dann leichter rein erhalten wird.

Um nun die Chrysaminsäure (Jahresb. für 1867 S. 31) darzustellen, wird das Barbaloin zerrieben und zu kleinen Portionen nach einander in die 6fache Gewichtsmenge einer rauchenden und kühl gehaltenen Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht eingetragen. Dann setzt man das halbe Volum Wasser zu und erhitzt, wobei sich reichlich Kohlensäure und rothe Dämpfe entwickeln. Dieses Erhitzen wird mit einem Zusatz noch einmal wiederholt, und nach dem Erkalten der aus Aloetinsäure und Chrysaminsäure gemischte krystallinische Absatz abfiltrirt. Das Filtrat enthält dann Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure. Das krystallinische Säuregemisch kocht man nun gelinde 8 bis 10 Stunden lang mit so vieler Salpetersäure, dass sie das Gemisch gut bedeckt, fügt darauf Wasser hinzu, bringt den Absatz auf ein Filtrum, wäscht ihn darauf, bis das Wasser röthlich gefärbt durchgeht, und kocht ihn mit seiner gleichen Gewichtsmenge essigsau-rem Kali und der 50fachen Gewichtsmenge Wasser bis zur Auflösung, aus der sich dann beim Erkalten und ruhigen Stehen eine reichliche Krystallisation von grün glänzendem chrysaminsaurem Kali absetzt, die man abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser wäscht. Die Mutterlauge enthält noch viel aloetinsaures Kali, man kann sie zur Trockne verdunsten und den Rückstand durch Kochen mit Salpetersäure auch noch in Chrysaminsäure verwan-

deln. Von dem reinen Barbaloin erhält man  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts reines chrysaminsaures Kali, und um aus diesem die reine

*Chrysaminsäure* darzustellen, löst man dasselbe bei der Siedhitze in der nöthigen Menge eines mit Essigsäure stark angesäuerten Wassers, worauf sie sich aus der Lösung beim Erkalten und ruhigen Stehen als ein Gemisch von gelben, bis zolllangen und farnkrautähnlichen Blättchen und langen rothen Prismen absetzt; man kann die letzteren durch Erwärmen wieder lösen und beim Erkalten ebenfalls in jenen Blättchen erhalten.

Die Chrysaminsäure ist, wie schon bekannt, nach der Formel  $C^{14}H^4(NO^4)2O^4$  zusammengesetzt, hat im Ansehen viel Aehnlichkeit mit der Pikrinsalpetersäure, ist aber glänzender. Tilden hat von derselben auch die *Salze* mit *Kali*, *Baryt* und *Blei* dargestellt, beschrieben und analysirt, worauf ich hier hinweise.

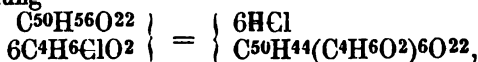
c. *Natal-Aloe*. Wie im vorigen Jahresberichte S. 18 mitgetheilt wurde, so ist diese Aloesorte von Flückiger neu aufgestellt und insbesondere dadurch als eigenthümlich befunden worden, dass sie ein eigenthümliches Aloin enthält, welches derselbe

*Nataloin* genannt hat und nach der Formel  $C^{68}H^{76}O^{30}$  zusammengesetzt fand. Die Existenz dieses Körpers als eigenthümlich ist nun von Tilden (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 951) bestätigt worden. Bei 2 Elementar-Analysen bekam Tilden die folgenden Resultate:

	a	b	Berechnet
Kohlenstoff	59,59	59,53	59,52
Wasserstoff	6,07	5,86	5,55
Sauerstoff	—	—	34,92,

und er entwickelt daraus die Formel  $C^{50}H^{56}O^{22}$ , welche den hinzugefügten berechneten Zahlen entspricht, und mit denen auch die Resultate der beiden Analysen a und b sehr wohl übereinstimmen. Ebenso stimmt das von Flückiger aus seinen 5 Analysen berechnete Mittel gut damit überein, weniger gut die einzelnen Analysen, und ist man jedenfalls zu der Annahme berechtigt, dass Flückiger und Tilden zu gleichen practischen Resultaten gekommen sind, welche den interessanten Umstand darbieten, dass man danach anscheinend verschiedene Formeln berechnen kann, die aber doch gleichen Procenten der Bestandtheile entsprechen. Welche der Formeln von Flückiger und von Tilden die richtige ist, konnte daher nur nach der Zusammensetzung bestimmter Verbindungen oder Substitutions-Producte vom Nataloin entschieden werden, deren Herstellung aber Flückiger noch nicht gelingen wollte. Auch Tilden wollte es anfangs nicht glücken, dergleichen Körper vom Nataloin herzustellen, selbst nicht mit Chlor, Brom und  $NO^4$ , bis er auf den Gedanken kam, dasselbe einmal mit Acetylchlorid  $= C^4H^6ClO^2$  zu behandeln; es trat sofort eine wechselseitige Reaction ein, welche durch gelinde Erwärmung bald vollendet war, und bei welcher sich unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure eine firnissähnliche Masse erzeugte, welche aus einer Lösung in einer Mischung von Alkohol

und Aether in mikroskopischen rhombischen Tafeln und Octaedern krystallisirte, und welche bei der Analyse nach der Formel  $C^{74}H^{90}O^{34}$  zusammengesetzt gefunden wurden. Tilden betrachtet diesen Körper als ein Nataloin, worin 6 Aequivalente Wasserstoff durch 6 Atome Acetyl substituirt worden sind, entstanden also nach der Gleichung



und findet darin einen chemischen Beweis für die Richtigkeit seiner Formel des Nataloins  $= C^{50}H^{56}O^{22}$ .

Eine sehr wesentliche Verschiedenheit zwischen dem gewöhnlichen Aloin (Barbaloin) und dem Nataloin besteht nach Tilden (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 441) aber in dem Verhalten gegen Salpetersäure. Die Angabe von Flückiger (Jahresb. für 1871 S. 20), dass das Nataloin damit nur Oxalsäure hervorbringe, war ihm bei einem den Phenolen angehörigen Körper so auffallend, dass er aus der Natal-Aloe eine Portion Nataloin bereitete und dasselbe in ähnlicher Art, wie im Vorhergehenden das Barbaloin, mit Salpetersäure behandelte, und er bekam dabei allerdings Oxalsäure, aber entschieden daneben auch Pikrinsalpetersäure, während das gewöhnliche Aloin (Barbaloin) neben Oxalsäure die Chrysaminsäure liefert.

Als wesentliche Differenzen des Nataloins von gewöhnlichem Aloin (Barbaloin) führt Tilden nun folgende auf: 1) es ist leichter in Wasser und Alkohol löslich; 2) es hat eine andere Krystallform; 3) es bindet beim Krystallisiren kein Krystallwasser; 4) es ist unfähig mit Jod und Brom Substitutionsproducte hervorzubringen und 5) bringt es beim Behandeln mit Salpetersäure keine Chrysaminsäure, sondern nur Pikrinsalpetersäure und Oxalsäure hervor (vergleiche den vorhergehenden Artikel „Barbadoes-Aloe“ mit dem Bemerken, dass Tilden in dieser neuen Abhandlung das Aloin aus Socotara-Aloe und aus Barbadoes-Aloe doch für einerlei Substanz zu erklären geneigt ist).

In ähnlicher Art, wie Hlasiwetz (Jahresb. für 1865 S. 13) die Socotara-Aloe mit Kalihydrat zusammenschmolz und dadurch als Verwandlungsproducte  $\alpha Orcin = C^{14}H^{16}O^4$  und *Paraoxybenzoesäure*  $= HO + C^{14}H^{10}O^5$  erhielt, hat Tilden endlich auch die Natal-Aloe mit Kalihydrat zusammengeschnitten und als Producte davon ebenfalls die Paraoxybenzoesäure, aber daneben  $\beta Orcin = C^{16}H^{20}O^4$  (Jahresb. für 1865 S. 10) und Resorcin bekommen. Daraus würde noch ein weiterer Unterschied zwischen Aloin und Natalaloin hervorgehen.

Nachdem ferner Tilden (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 234) die im Vorhergehenden mitgetheilten Resultate seiner Untersuchungen über die verschiedenen Aloesorten und deren Bestandtheile summarisch aufgestellt und noch die Erfahrung, dass er in der Aloe keinen glucosidischen Körper habe auffinden können, hinzugefügt hat, legt er die von ihm und von Rammel

(am angef. O. S. 235) bei einer Untersuchung des Körpers, welcher bisher als Bestandtheil der Aloe

*Aloeharz* genannt worden ist, erhaltenen Resultate vor. Dieser Körper setzt sich bekanntlich bei der Bereitung von Extractum Aloes aus der filtrirten Lösung der Aloe in siedendem Wasser beim Erkalten in Gestalt einer dunkelbraunen, elastischen, klebrigen und allmählig hart und spröde werdenden Masse ab. T. & R. zeigen nun, dass dieser Körper wiederum in 2 amorphe Substanzen, eine in Wasser *lösliche* und eine darin *unlösliche* getheilt werden kann, wenn man ihn nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser wiederholt mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt worden sind, auskocht und die noch heiss filtrirten hellbraunen Abkochungen mit Salzsäure angesäuert zum langsamen Erkalten hinstellt, wobei sich der in Wasser *lösliche* Theil daraus abscheidet, während der *unlösliche* Theil von vornherein bei den Auskochungen zurückblieb und etwas dunkler gefärbt ist. Der in Wasser lösliche Theil wurde dann noch durch Auflösen in Spiritus, Filtriren und Verdunsten weiter gereinigt.

Bei dieser Untersuchung gingen die Autoren von der Ansicht aus, dass das sogenannte Aloeharz ein durch Verlust von Wasser aus dem krystallinischen Aloin entstandenes Condensationsproduct sey, weil es durch wiederholtes Behandeln mit Wasser theilweise darin wieder löslich wird, und weil auch das krystallisirte Aloin beim längeren Erhitzen auf einem Wasserbade eine harzige Beschaffenheit annimmt, und hat sich dann diese Vermuthung durch Elementar-Analysen auch theilweise als richtig erwiesen.

a. Der in Wasser wieder *lösliche* Theil gab nämlich Resultate, welche sehr gut unter sich und mit der dafür berechneten Formel  $= C^{68}H^{70}O^{27}$  übereinstimmen. Ist das krystallisirte Aloin zufolge der Analyse von Stenhouse nach der Formel  $C^{68}H^{76}O^{30}$  zusammengesetzt, so sieht man leicht ein, dass sich der neue Körper ganz einfach durch Abgabe von 3 Atomen Wasser daraus erzeugt. Der neue Körper war ausserdem auch noch fähig, mit Brom ein entsprechendes Substitutionsproduct  $= C^{68}H^{58}Br^6O^{27}$  zu bilden.

Tilden und Rammel vergleichen die Beziehung dieses löslichen Theils des Aloeharzes zu dem krystallisirten Aloin mit der der Gallusgerbsäure zu der Gallussäure (Jahresb. f. 1871 S. 279) und weisen damit eine völlige Analogie nach. — In practischer Beziehung erkennen sie es daher zur Bereitung von Extractum Aloes auch als vortheilhaft und für dasselbe keineswegs nachtheilig, wenn man das abgeschiedene sogenannte Harz noch mehrere Male mit heissem Wasser auszieht, weil dann der davon wieder lösbar werdende Theil sich dem Extract hinzugeselle.

b. Der in Wasser *nicht wieder gelöste* Theil des Aloeharzes ergab dagegen Resultate, welche der Formel  $= C^{68}H^{66}O^{27}$  entsprechen, in Folge dessen derselbe nicht in einer so einfachen Beziehung zum krystallisirten Aloin steht, sondern daraus nicht allein durch Abgabe von 3 Atomen Wasser, sondern auch durch

Verlust von 4 Atomen Wasserstoff entstanden seyn kann. Welchen Weg nun dieser Wasserstoff genommen, bleibt daher noch nachzuweisen übrig.

*Einfuhr* der Aloesorten vom Cap, Socotara und Barbadoes in England. Dieselbe hat nach Simmonds (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 84) im Jahre

	Cap:	Socotara:	Barbados:	In Summa:
1867	630688	80906	58202	781306
1868	534108	96524	69012	725295
1869	—	—	—	661559
1871	—	—	—	701573

betragen. Die Quantität ist also ziemlich bedeutend, hat aber in den 4 Jahren eher ab- als zugenommen.

#### Colchiaceae. Colchiaceen.

*Colchicum autumnale*. Der *Cormus Colchici* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 62) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden, und zwar nach dem bekannten Zerschneiden in Scheiben und Trocknen. Die Structur der Scheiben ist sehr einfach: dünnwandige und etwas grosse, reichlich mit Stärke und Raphiden erfüllte, parenchymatische Zellen machen fast die ganze Substanz aus. Die Stärkekörner sind aus 2, 3 und mehreren zusammengesetzt, aber leicht trennbar von einander und mit einer grossen und schönen Centralhöhle sowie mit einem strahligen Hilus versehen. Einzelne Körner sind fast rund, die verwachsenen aber je nach ihrer Anzahl und Gruppierung in der Form verschieden modificirt. Der Typus der getrennten Körner ist sehr ähnlich dem der Stärke der Leguminosen, aber verschieden davon und höchst charakteristisch sind die Stärkekörner von *Colchicum* durch ihre innere schöne sternförmige Aushöhlung. Im polarisirten Lichte zeigen sie ein schwarzes Kreuz und den Hilus als Durchschnittspunkt der Strahlen des Kreuzes.

#### Veratreae. Veratreen.

*Veratrum album*. Anschliessend an die S. 9 dieses Berichts aus der Inaugural-Dissertation von Weppen bereits gemachten Mittheilungen gehe ich hier sogleich zu der Bereitung und Characterisirung der beiden von demselben neu entdeckten Körper, *Veratramarin* und *Jervasäure*, über.

Prof. Flückiger hatte nämlich die Bemerkung gemacht, dass ein Auszug des Knollenstocks noch erheblich bitter schmeckt, nachdem Veratrin und Jervin daraus abgeschieden worden sind, und in Folge dessen Weppen veranlasst, die Ursache des bitteren Geschmacks zu erforschen, wobei sich dann die beiden genannten neuen Körper herausstellten.

Nach mehreren Vorversuchen fand es Weppen zweckmässig, die selbst zerkleinerten Knollenstücke mit Kalkwasser, dem noch



etwas Kalkmilch zugefügt worden war, kalt macerirend auszuziehen, um von vorn herein Veratrin und Jervin nicht mit in den Auszug zu bekommen. Aus dem geklärten Auszuge wurde ungebundener Kalk durch Kohlensäure niedergeschlagen und der darauf filtrirte Auszug einmal aufgekocht, wobei sich noch etwas kohlensaurer Kalk und coagulirtes Eiweiss abschieden, nach deren Abfiltration eine Lösung von Bleizucker einen reichlichen Niederschlag darin hervorbrachte, der aber weder das Veratramarin noch die Jervasäure enthielt, sondern von Gummi herzurühren schien und daher nicht weiter berücksichtigt wurde. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzte dann aber bei einem mehrtägigen ruhigen Stehen an den Wänden des Glases eine bräunliche Krystallkruste ziemlich fest an und als sich dieselbe nach 8 Tagen nicht weiter vermehrte, konnte die Flüssigkeit klar davon abgossen werden. In dieser Flüssigkeit zeigte sich nun das Veratramarin und in der Krystallkruste die Jervasäure als Bleisalz.

Aus der Flüssigkeit schied sich das Veratramarin in Verbindung mit Bleioxyd durch basisch-essigsäures Bleioxyd ab. Dieser Niederschlag wurde nun abfiltrirt, völlig mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendirt, durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat vom überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erhitzen befreit und nach dem Erkalten mit einer Lösung von Gerbsäure versetzt, wodurch nun ein gelbweisser Niederschlag entstand, der abfiltrirt, ausgewaschen, mit frisch gefälltem und völlig ausgewaschenem Bleioxyd im Ueberschuss versetzt und damit auf dem Wasserbade völlig ausgetrocknet wurde. Wurde dann der Rückstand mit 40procentigem Spiritus ausgezogen und der filtrirte Auszug verdunstet, so hinterblieb das

*Veratramarin* in der Form, wie bisher seine Isolirung nur gelingen wollte, und zwar in so geringer Menge, dass selbst bei Anwendung von 60 Pfund der Knollenstöcke keine zu einer befriedigenden chemischen Prüfung hinreichende Menge erzielt werden konnte, und gibt Weppen davon nur Folgendes an:

Es ist hellgelb, schmeckt intensiv bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Petroleumäther, zeigt sich so hygroscopisch, dass es schon in wenig Minuten zerfließen ist, worauf es sehr bald missfarbig, braun und zersetzt wird. Wegen dieser Veränderlichkeit vermuthet Weppen, dass es, wofern es in den Knollenstöcken reichlicher vorkomme, schon während seiner Isolirung mehr oder weniger zersetzt werde. Ein Glucosid scheint es nicht zu seyn, da es aus der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung kein Kupfer reducirt. — Die

*Jervasäure* ist in den Knollenstöcken auch nur spärlich vertreten, so dass Weppen 160 Pfund davon anwenden musste, um zunächst 40 Grammen einer noch nicht ganz reinen Säure und aus dieser wiederum eine für die nachher folgende gründliche

chemische Prüfung hinreichende Menge ganz reiner Säure zu erzielen. Die hierbei angewandten Knollenstöcke waren von den Herren Rump & Lehnern in Hannover eigends für diese Verwendung in den bairischen Alpen einsammeln gelassen und dabei nicht von den Nebenwurzeln befreit worden, indem angegeben wird, dass diese Nebenwurzeln an Veratrin und Jervin reicher als die eigentlichen Knollenstöcke seyen, und Weppen vermuthete, dass jene vielleicht auch reicher an der Jervasäure seyn könnten, worin er jedoch keine wesentliche Differenz bemerken konnte, und daher die Knollenstücke mit den Nebenwurzeln in folgender Art bearbeitete:

Sie wurden in wenig kaltem Wasser quellen gelassen, (worauf sie sich gleich wie frische Knollen leicht zerschneiden liessen), dann in einem cylindrischen Extractionsfasse mit so viel kaltem Wasser übergossen, dass dasselbe handhoch über der Wurzelmasse stand, 3 Tage lang unter öfterem Durcharbeiten maceriren gelassen, nun der Auszug durch den unten am Fass angebrachten Hahn abfliessen gelassen. Dieses Extrahiren wurde dann noch 2 Mal mit kaltem Wasser und darauf noch einmal mit siedendem Wasser wiederholt und der Rückstand endlich ausgepresst. Alle Auszüge wurden sofort nach dem Ablaufen für sich verdunstet und nachher gemeinschaftlich bis auf  $\frac{1}{5}$  ihres ursprünglichen Volums, nun sedimentiren gelassen, klar abgehoben, mit neutralem essigsauerm Bleioxyd völlig ausgefällt und mit dem Niederschlage 14 Tage lang ruhig gestellt. Der zuerst entstandene Niederschlag war amorph, untermischte sich aber bei dem ruhigen Stehen allmählich immer mehr mit zahlreichen nadelförmigen Krystallen, die sich nach den 14 Tagen nicht mehr vermehrten, auch nicht nach einem weiteren Verdunsten der davon abgegossenen Flüssigkeit.

Der theils amorphe und theils krystallinische Niederschlag wurde nun abfiltrirt, einige Male ausgewaschen, dann mit verdünnter Essigsäure gekocht, welche einen grossen Theil des amorphen Niederschlags, der wie schon oben bemerkt keine Jervasäure enthält, auflöste. Der nun an dem krystallisirten Bleisalz reichere Niederschlag wurde abfiltrirt gut ausgewaschen und mit Wasser geschlämmt, wobei der grössere Theil des krystallisirten Bleisalzes ziemlich rein erhalten werden konnte, ein kleinerer Theil aber mit dem amorphen gemengt blieb. Beide Theile wurden nun gesondert in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und die Filtrate zum Krystallisiren verdunstet, wobei aus dem ziemlich ganz krystallisirten Bleisalz sehr leicht eine ziemlich reine Säure, aus dem anderen meist amorphen Bleisalz aber eine noch so gefärbte Säure erhalten wurde, dass sie nochmals mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag in ähnlicher Weise wie vorhin behandelt werden musste.

Die hierbei erhaltene Jervasäure war noch unrein, hell braungelb gefärbt, Gyps- und Kalihaltig, aber durch Umkrystallisirungen mit Wasser, absolutem Alkohol, nochmaliges Füllen mit Bleizucker, Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff etc. etc.

davon befreit und in so weit rein erhalten, dass sie nach einem wenigstens 20 Mal wiederholten Ausfällen mit Bleizucker etc. nur noch Spuren von Kali enthielt.

Die möglichst reine Jervasäure ist ein weisses, leichtes, krystallinisches Pulver, welches unter einem Mikroscope kleine verfilzte Nadeln ausweist. In grösseren Krystallen konnte sie nicht erhalten werden. 100 Theile Wasser von  $+21^{\circ},875$  lösen 0,94 bis 0,99 (also nicht völlig 1 Proc.) Theile der Säure auf. 100 Theile siedendes Wasser lösen dagegen 9,75 Theile von der Säure auf, also etwa 10 Mal so viel wie kaltes Wasser.

Kalter absoluter Alkohol löst die Säure ebenfalls schwierig auf, aber leichter bei Siedhitze. Wasserhaltiger Alkohol löst die Säure um so mehr, je grösser der Gehalt an Wasser, Absoluter Aether löst von der Säure nur Spuren auf, ein wenig mehr, wenn er Alkohol oder Wasser enthält. Von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroleumäther, Amyl-Alkohol und verdünnten Säuren wird die Jervasäure nicht aufgelöst. Die Jervasäure schmeckt rein sauer, ihre Lösung in Wasser reagirt sauer und gibt folgende Reactionen:

*Chlorcalcium* und *Chlorbarium* zeigen keine Veränderung. *Natronlauge* verändert die Lösung nicht, im Ueberschuss zugesetzt färbt sie aber dieselbe gelb und beim Erhitzen citronengelb. *Ammoniakliquor* verhält sich ähnlich wie Natronlauge. *Barytwasser* und *Kalkwasser* erzeugen erst, wenn sie im Ueberschuss zugefügt werden, langsam einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen gelb wird. *Neutrales* und *basisches essigsaures Bleioxyd* erzeugen weisse krystallinische Niederschläge, die sich nicht in Essigsäure und im Ueberschuss der Fällungsmittel, aber leicht in Salpetersäure lösen. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich in der Siedhitze auflöst und beim Erkalten *unverändert* wieder auskrystallisirt; dieser Niederschlag bleibt auch im Lichte unverändert, löst sich im Ammoniakliquor und scheidet sich durch Salpetersäure unverändert wieder ab. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bringt sofort einen blendend weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der sich nicht in Wasser, aber in Salpetersäure und beim Erhitzen auch in verdünnter Schwefelsäure löst. *Quecksilberchlorid*, *salpetersaures Quecksilberoxyd*, *schwefelsaures Eisenoxydul* und *schwefelsaures Zinkoxyd* verändern dagegen die Lösung nicht. *Schwefelsaures Kupferoxyd* färbt die Lösung nur gelbgrün, wird aber die Säure darin mit Natron neutralisirt, so erzeugt das schwefelsaure Kupferoxyd einen gelbgrünen flockigen, nachher krystallinisch werdenden Niederschlag.

Die Jervasäure ist weder schmelz- noch sublimirbar, sondern sie verkohlt nur beim Erhitzen unter Entwicklung brenzlicher und mit heller Flamme verbrennbarer Dämpfe und die Kohle lässt beim Einäschern nur ein wenig Kali und Kalk zurück, wenn sie nicht rein war.



Die Jervsäure enthält keinen Stickstoff und gab bei 3 Elementar-Analysen Resultate, welche unter sich und mit der von Weppen danach berechneten Zusammensetzungsformel  $= C^{28}H^{20}O^{24} + 4HO$  übereinstimmen. Diese hohe Formel hat Weppen aus dem Grunde dafür angenommen, weil sich die Säure in ihren Salzen als eine vierbasische Säure herausstellte. Sie bildet neutrale und saure *Salze* und hat Weppen davon die mit *Kali*, *Natron*, *Baryt*, *Strontian*, *Kalk*, *Silberoxyd* und *Quecksilberoxydul* dargestellt, beschrieben und analysirt, aber als noch zu weit ausser dem Gebiet der Pharmacie liegend kann ich darauf hier nur hinweisen.

Halbirt man die obige Formel zu  $C^{14}H^{10}O^{12} + 2HO$ , so weicht dieselbe von der der Gallussäure  $= C^{14}H^{12}O^{10} + 2HO$  nur wenig ab, aber wie nahe sie derselben in der Zusammensetzung auch steht, so kann sie sowohl in Folge der Abweichung davon als auch wegen der vorhin angeführten Verhältnisse und Reactionen weder diese Gallussäure noch Bernsteinsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure etc. seyn.

*Veratrum viride*. Der Knollstock dieser Veratree ist von Pocklington (Pharm. Journ. and Transact. 3. Sec. III, 102) mikroskopisch studirt und beschrieben worden, aber zufolge der Angaben darüber von Schroff (Jahrb. für 1860 S. 19 und für 1864 S. 53) glaube ich einfach darauf hinweisen zu dürfen.

#### Smilaceae. Smilaceen.

*Smilax*. Die *Sarsaparillwurzeln* sind von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 341 und 382) mikroskopisch untersucht und sowohl im Allgemeinen als auch mehrere davon (*Sarsaparilla jamaicensis*, S. de Honduras, S. mexicana, S. de Guatemala und S. de Caraccas) speciell characterisirt worden. In Berücksichtigung der so gründlichen Untersuchung dieser Wurzeln von Schleiden (Jahresb. für 1847 S. 78—87), so wie der späteren Arbeiten von Berg und der Beschreibung der Guatemala-Sarsaparill von Bentley (Jahresb. für 1853 S. 22) glaube ich auf diese neue Bearbeitung einfach hinweisen zu dürfen.

#### Orchideae. Orchideen.

*Vanilla planifolia*, die in vorigem Jahresberichte S. 32 angekündigte Monographie der *Vanille* von W. v. Leutner ist nun vollständig in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland X, 641—653; 675—691 und 706—721“ mitgetheilt worden. In dem ersten Abschnitt handelt der Verf. allgemeine Verhältnisse (Geschichte, botanische Verhältnisse, Heimath, Cultur, Sorten, Statistik etc.) der Vanilla ab, und kann Ref. diesen interessanten Theil nur der Nachlese empfehlen, weil ohne Nachtheil kein kürzerer und den Grenzen dieses Berichts entsprechender Auszug daraus gemacht werden kann.

Im zweiten und dritten Theil der Monographie wird dann die mit der Vanille vorgenommene chemische Untersuchung mit ihren Resultaten ganz ausführlich erörtert, nachdem die Resultate von Leutner's Vorgängern, wie sie in diesen Jahresberichten von Zeit zu Zeit mitgetheilt wurden, in Erinnerung gebracht worden sind.

Zunächst bestimmte Leutner den Wassergehalt durch ein etwa vierwöchentliches oder so langes Trocknen der zerschnittenen Vanille über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, und er fand ihn bei 3 verschiedenen Proben zu 29,183, 19,9 und 16,1218 Procent, und dürfte derselbe daher auch wohl bei jeder Vanille ein mehr oder weniger verschiedener seyn. Dabei machte er auch die Erfahrung, dass die Vanille in dem Maasse, wie sie trockner wird, allmählig ihren lieblichen Geruch verliert und schliesslich penetrant und etwas ranzig riecht (wahrscheinlich wohl, weil sie nicht bloss Wasser sondern auch Vanillin abgibt).

Darauf zog Leutner 500 Grammen von der Vanille, welche einen Wassergehalt von 19,9 Proc. ausgewiesen hatte, zerschnitten der Reihe nach mit Aether, Alkohol, Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Kalilauge aus, unterwarf ferner 200 Grammen einer noch weiter nicht behandelten Vanille mit Wasser der Destillation und er suchte dann sowohl die von den Extractionsflüssigkeiten aufgenommenen Bestandtheile als auch die mit dem Wasser übergegangenen Körper auf, wobei er schliesslich folgende Resultate erhielt:

Vanillin . . . . .	0,956 Proc.
Palmitin und Stearin . . . . .	11,370 „
Wachs . . . . .	0,517 „
In Aether lösliches Harz . . . . .	1,627 „
In Aether nicht aber in Alkohol lösliches Harz . . . . .	2,498 „
Humussäuren und Proteinstoffe . . . . .	5,227 „
Gummi . . . . .	6,598 „
Zucker . . . . .	9,982 „
Cellulose . . . . .	30,876 „
Feuchtigkeit . . . . .	19,904 „
	<hr/>
	89,555

Die hier fehlenden 10,445 Procent bestehen in Gerbsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Apfelsäure, Verlust und 4,686 Procent Asche, und in der letzteren fand er nach Procenten.

Kali . . . . .	16,209	Kohlensäure . . . . .	28,275
Natron . . . . .	6,681	Schwefelsäure . . . . .	1,007
Kalkerde . . . . .	19,661	Phosphorsäure . . . . .	9,451
Talkerde . . . . .	9,611	Chlor . . . . .	0,504
Kieselerde . . . . .	0,172	Phosphors. Eisenoxyd . . . . .	0,491
Verlust . . . . .	3,281	Phosphors. Thonerde . . . . .	4,657

Das *Vanillin* wurde in dem Aetherauszuge und einem kleinen Theil nach in dem Destillate mit Wasser gefunden. Es bildete zuerst beim Krystallisiren farblose, glänzende, vierseitige, lange und an beiden Enden schief abgesumpfte Prismen, dagegen aus der

letzten Mutterlauge kleine dünne Blättchen. Es roch schwach, aber deutlich, und beim Erwärmen kräftig nach Vanille, schmeckte etwas brennend und im Schlunde anhaltend kratzend. Schmolz beim Erhitzen auf Platinblech und verflüchtigte sich dann unter Zersetzung und Entwicklung von stechenden Dämpfen. Es löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Terpenthinöl, auch in fetten Ölen, und bedarf zur Lösung 182,7 Theile Wasser von  $+18^{\circ}$ ; 4,43 Theile eines Alkohols von 0,803 sp. Gew. bei  $+180$  und 6,24 Theile eines Aethers von 0,72 spec. Gewicht bei  $+18^{\circ}$ . Die Lösungen in Wasser, Alkohol und Aether färben Lackmuspapier schwach rosaroth, und riechen auch im verdünnten Zustande angenehm nach Vanille.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Vanillin mit gelber Farbe auf und die Lösung wird beim Erhitzen braunroth. Rauchende Salpetersäure und eine Säure von 1,3 spec. Gewicht zersetzen das Vanillin schon in der Kälte, ohne dabei Oxalsäure hervorzubringen. Die Lösung des Vanillins in Wasser bleibt durch ätzende und kohlen saure Alkalien, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und salpetersaures Silberoxyd völlig unverändert, aber Bleizucker und Bleiessig bilden darin weisse im Ueberschuss und im Wasser lösliche Niederschläge, Eisenchlorid eine der von Salicylsäure ähnliche dunkel blauviolette Färbung, Platinchlorid eine gelblich weisse Fällung, und Rhodankalium langsam eine weisse Trübung.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt das Vanillin bei  $+82^{\circ}$ , aber Leutner war dann auf keinerlei Weise im Stande, bei langsam oder bei rasch gesteigerter Erhitzung irgend einen Theil davon unverändert zur Sublimation zu bringen, und bei  $+300^{\circ}$  war es in eine gefärbte dickflüssige Masse verwandelt worden, und glaubt er daher, der von seinen Vorgängern angegebenen Sublimirbarkeit desselben entschieden widersprechen zu müssen. (Wegen des Geruchs dieses Körpers hätte man seine Sublimirbarkeit wohl vermuthen können).

Mit Jod und Brom erzeugt das Vanillin anscheinend interessante Jod- und Brom-haltige Substitutionsproducte, denn als Leutner die Lösung desselben in Alkohol tropfenweise mit einer Lösung von Jod oder von Brom versetzte, verschwand die anfängliche Färbung durch dieselben, bis sich schliesslich eine gelbe Flüssigkeit erzeugt hatte, welche von Jod gebildet beim Verdunsten kleine, dünne, farblose und quadratische Blättchen, und von Brom gebildet kleine, gelbliche, schuppenartig an einander gereihte Krystalle absetzte. Beide Producte besaßen nicht mehr den angenehmen Vanillageruch, und in der Lösung derselben zeigte salpetersaures Silberoxyd weder Jod noch Brom an. Mangel an Substanz verhinderte eine weitere Untersuchung dieser Producte.

Bei 2 Elementar-Analysen bekam Leutner sowohl unter sich als auch mit der dafür berechneten Formel  $= C^{18}H^{22}O^{10}$  wohl übereinstimmende Resultate.

Die physikalischen Verhältnisse des Vanillins sind von allen Chemikern, welche bisher dasselbe untersucht haben (Gobley, Vee, Stokkebye, Carles — Jahresb. für 1871 S. 30 und jetzt Leutner) so ziemlich, wenigstens in so weit übereinstimmend befunden und angegeben worden, dass wohl angenommen werden kann, dass sie ein und denselben Körper in Händen hatten, und am meisten stimmen noch die von Stokkebye und von Leutner in allen Beziehungen überein. Inzwischen hat das Vanillin die auffällige Erfahrung machen müssen, dass von allen genannten Chemikern nicht allein seine elementare Zusammensetzung verschieden befunden, sondern auch seine chemische Natur abweichend beurtheilt worden ist, und zwar so, dass darüber wohl erst durch neue gründliche Versuche entschieden werden kann.

Während Stokkebye und Carles das Vanillin bestimmt für eine gar nicht sehr schwache Säure erklären und dieselbe Vanillasäure nennen, hatten es Gobley und Vee vorher als einen völlig neutralen Körper aufgestellt und Vanillin genannt, und für diese ältere Ansicht entscheidet sich nun wieder Leutner ganz bestimmt, weil es ihm in keiner Weise glücken wollte, mit den verschiedensten Basen ein characterisirtes Salz darzustellen, und weil auch der Niederschlag mit Bleizucker in einer Lösung des fraglichen Körpers in Alkohol für jede Bereitung eine andere Zusammensetzung auswies. Inzwischen ist es Leutner geglückt, diesem fraglichen Körper die Elemente von 2 Atomen Wasser zu incorporiren und ihm dadurch den Character eines elektronegativen Products oder einer Säure zu ertheilen, welche er daher *Vanillasäure* nennt und welche er nach der Formel  $C^{18}H^{26}O^{12}$

zusammengesetzt fand. Diese Säure scheint vielleicht den Schlüssel zur Aufklärung der verschiedenen Ansichten über die Natur des interessanten wohlriechenden Bestandtheils der Vanilla zu involviren, wenn man nämlich annimmt, dass sie sich aus dem primitiven neutralen Vanillin durch Aufnahme der Bestandtheile von 2 Atomen Wasser einmal vollständig, ein anderes Mal mehr oder weniger, und ein noch anderes Mal auch gar nicht erzeugen konnte, sei es schon in den lebenden Vanillaschoten von ungleicher Reife, oder in Folge der eigenthümlichen Präparationsweise der Schoten (Jahresb. für 1852 S. 32) oder endlich durch die Agentien bei der Isolirung aus den Schoten. An diese mögliche Erklärung der Differenzen hat noch Niemand auch Leutner nicht gedacht, sie verdient aber doch wohl berücksichtigt zu werden.

Diese Vanillasäure bekam Leutner dadurch, dass er eine Lösung des reinen Vanillins in concentrirter Kalilauge eine längere Zeit unter öfterem Erneuern des verdunstenden Wassers kochte, bis sich schliesslich eine gelbliche Masse erzeugt hatte, die sich in Wasser löste und dann durch Salzsäure ein gelbliches Krystallpulver abschied. Wurde nun dieses Krystallpulver getrocknet, in Aether gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, nach dem Filtriren der Aether verdunsten gelassen und der Rückstand

mit heissem Wasser krystallisirt, so resultirte die reine Vanillasäure mit folgenden Eigenschaften:

Sie bildete lange vierseitige, farblose Nadeln, welche eben so schmeckten, wie das Vanillin, aber bei gewöhnlicher Temperatur kaum noch den Geruch desselben besaßen. In Wasser lösten sie sich schwerer wie Vanillin, aber leicht in Alkohol und in Aether, und die Lösungen reagirten deutlich sauer. Sie schmolzen bei  $+79^{\circ}$  und zersetzten sich dann beim stärkeren Erhitzen. Die Lösung in Wasser gab mit Bleizucker und Bleiessig einen weissen in Wasser unlöslichen Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd fällte sie gelblich weiss; Rhodankalium trübte die Lösung nicht; Platinchlorid gab einen rein gelben Niederschlag, und Eisenchlorid erzeugte dieselbe dunkelblau-violette Färbung wie in einer Lösung von Vanillin.

Die Elementar-Analysen ergaben mit der schon angeführten Formel völlig übereinstimmende Resultate, wonach diese Säure aus dem Vanillin nur durch einfache Incorporirung von 2 Atomen Wasser entstanden seyn kann.

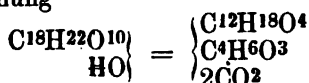
Dagegen bekam Leutner eine ganz andere Säure, als er das Vanillin mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol 2 Stunden lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf  $+100^{\circ}$  erhitzte. Es hatte sich ein rothbraunes, brenzlich riechendes Liquidum gebildet, was sich mit Salzsäure fast vollständig entfärbte und einen weissen krystallinischen Niederschlag hervorbrachte. Dieser Niederschlag scheint nicht weiter berücksichtigt und anscheinend für Chlorkalium gehalten worden zu seyn, indem Leutner nur angibt, dass er ihn abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure unter einer Glocke verdunstet habe, um nun den trocknen gelblichen Rückstand mit Aether auszuziehen, die Aetherlösungen mit Thierkohle zu entfärben, zu filtriren, zu verdunsten und den Rückstand mit Wasser zu krystallisiren, wobei die neue Säure erhalten worden sey.

Diese Säure bildete kleine, weisse, äusserst leichte Krystalle, welche nur schwach nach Vanille rochen, bitter und kratzend schmeckten, sich in Wasser, Alkohol und Aether lösten und in diesen Lösungen sauer reagirten. Unter einem Mikroskop wiesen sich die Krystalle als lange vierseitige Nadeln aus. Die Lösung derselben in Wasser wurde durch Bleizucker und Bleiessig weiss und durch Platinchlorid gelb gefäht, durch salpetersaures Silberoxyd nur schwach getrübt und durch Eisenchlorid dunkelblau gefäht. Concentrirte Schwefelsäure löste sie mit dunkelgelber Farbe auf, welche bald in schmutzig grün überging. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht zersetzte die Krystalle schon in der Kälte, es erzeugte sich ein weisser in Wasser schwer löslicher Absatz, der aber keine Oxalsäure enthielt. Die Krystalle schmolzen bei  $+77^{\circ}$  und zersetzten sich in höherer Temperatur.

Leutner hat dieser Säure noch keinen Namen gegeben, aber er hat sie analysirt und nach der Formel  $C^{12}H^{18}O^4$  zusam-



mengesetzt gefunden, wonach sie nicht in einfacher Weise aus dem Vanillin entstanden seyn kann. Für möglich hält er es zwar, dass sich bei ihrer Erzeugung 1 Atom Vanillin mit 1 Atom Wasser nach der Gleichung



zu derselben, zu Essigsäure und Kohlensäure umgesetzt haben könne, aber es mangelte an Material, um diese Ansicht experimentell zu prüfen.

#### Amomeae. Amomeen.

*Zingiber officinale.* Das *Ingber-Rhizom* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 282) mikroskopisch studirt und beschrieben worden. Man unterscheidet daran 4 Schichten.

Die *äussere* Corticalschicht besteht aus eckigen, mehr oder weniger gelbbraun gefärbten und dünnwandigen Zellen, welche eine Substanz einschliessen, die im Wasser etwas schleimig wird.

Die zweite darunter liegende Schicht besteht aus grossen, dünnwandigen und ungleich gestalteten Parenchymzellen, getüpfelten Gefässen und sehr kleingrubigen, langen Holzzellen mit viereckigen oder spindelförmigen Enden; specielle Zellen enthalten reichlich eine gelbe Substanz. Die parenchymatischen Zellen enthalte grosse Mengen von Stärke in Gestalt von flach ovalen Scheiben, zusammengesetzt aus ziemlich deutlich verschiedenen Schichten, ohne eine sehr starke doppelte Brechung auszuweisen. In der Gestalt gleichen sie den Stärkekörnern des ostindischen Arrow Root, aber sie besitzen keinen so deutlichen Hilus und sind auch etwas kleiner.

Die Gefässe sind geschlossen, dünnwandig und zu 1 oder 2 in Bündel von langen und schwachgrubigen Holzfasern eingeschlossen, so dass sie vielleicht als Vasa propria angesehen werden können. In gemahlenem Ingber wird man nur wenige von den eckigen, kubischen oder zusammengedrückten Zellen der Epidermis erkennen; die Zellen des Parenchyms wird man sehr zerbrochen und die Stärke daraus ausgefallen finden; die spärlich vorhandenen Holzfasern werden sich beträchtlich länger ausweisen, als die von etwa beigemischten Verfälschungen, und die Stärkekörner werden sich sehr verschieden von denen von Weizen, Reiss, Kartoffeln und Mais ausweisen. Die gelben Zellen sind denen der Curcuma wohl sehr ähnlich, aber sie sind immer nur sehr spärlich vorhanden.

Cajennepfeffer und Schalen von Senf, welche als Verfälschungen des Ingberpulvers angegeben werden, hat Pocklington niemals darin finden können. während verschiedene Mehlar ten am gewöhnlichsten dazu verwandt werden.

*Curcuma longa*. Die *Curcumawurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 301) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden.

Auf dem Querschnitt zeigt das Rhizom im Wesentlichen eine netzförmige Structur, mit wenigen isolirten Gefässbündeln von 1 bis 3 geschlossen und von Holzfasern umgebenen Gefässen. Die Wände der parenchymatischen Zellen sind dünner als bei dem Ingber, auch sind die Holzfasern nicht so lang, wie bei diesem, und nicht deutlich grubig. Das hauptsächlich Characteristische besteht in der grossen Quantität von Farbstoff in den Zellen des Parenchyms. Dieser Farbstoff scheint in den stickstoffhaltigen Inhalt der Zellen gelöst zu seyn, von dem er sehr leicht durch Maceration mit Wasser und Glycerin entfernt werden kann, wobei der andere Inhalt der Zellen fast ganz ungefärbt zurückbleibt und von den zerrissenen Wänden der Zellen abgelöst wird. Eine noch intensiver gelb gefärbte Substanz enthalten eigenthümliche Behälter, so wie grosse parenchymatische Zellen und nicht grubige Gefässe.

*Amomum angustifolium* Sonnerat. Bekanntlich wächst diese Amomee auf Madagascar, weshalb sie von Lamark auch „*Amomum madagascariense*“ und ihre Frucht schon 1658 von Flacourt

*Grosser Madagascar-Cardamom* genannt worden ist, welcher Name für die Frucht auch jetzt noch gebraucht wird. Man nannte sie auch *Longouze-Cardamomen*. Aus den Angaben von Sonnerat wussten wir ferner, dass die genannte Amomum-Art auch nach Mauritius (Isle de France) verpflanzt worden ist und auf dieser Insel sehr gut gedeihet. Hanbury (Pharmac. Journal and Transact. 3. Ser, II, 642) hat nun nachgewiesen, dass die von Hooker (Jahresber. für 1852 S. 33; für 1853 S. 24 und für 1857 S. 21) unter der Bezeichnung

*Amomum Danielli* aufgestellte Amomee mit *Amomum angustifolium* völlig identisch ist, dass ferner auch die von Bojer einmal „*Amomum nemorosum*“ genannte Amomee keine Verschiedenheit davon darbietet, und dass also Sonnerat's *Amomum angustifolium* nicht bloss auf Madagascar und Mauritius, sondern auch auf der tropischen Westküste von Afrika, von Sierra Leone bis zum Gaboonflusse vorkommt. Unter den 1867 von Mauritius auf die Pariser Ausstellung gesandten Gegenständen befanden sich nämlich auch reife Früchte von *Amomum angustifolium*, und gelang es Hanbury im Sommer 1871 aus dem Samen derselben blühende und reife Früchte hervorbringende Pflanzen zu erziehen, die er dann gründlich botanisch studiren, mit sowohl Hooker's *Am. Danielli* als auch Bojer's *Am. nemorosum* vergleichen und ihre Identität mit denselben anerkennen konnte.

Demzufolge haben wir also die *grossen Madagascar-Cardamomen* und die *grossen afrikanischen Cardamomen* nicht mehr als verschiedene Drogen, sondern fortan als völlig identisch zu betrachten. Nun hatte Martius (Buchner N. Repertor. I, 497) bei

Mittheilung der Angaben von Hooker über dessen Am. Danielli die Ansicht ausgesprochen, dass die Früchte davon damals zwar noch nicht in den Handel gekommen seyen, dass ihr Auftreten darin aber nun nicht mehr lange auf sich warten lassen werde, wogegen jedoch Hanbury der Ansicht ist, dass sie weder jemals ein Handelsartikel gewesen seyen, noch in der Folge werden dürften, weil er die Samen in den Kapselfrüchten nicht sehr aromatisch und unangenehm reizend schmeckend fand, und sollen dieselben auf Mauritius von den Einwohnern auch nur gekaut werden, um ihren Athem wohlriechend zu machen. In den Kapseln sind die Samen mit einem angenehm säuerlich schmeckenden Fruchtmarm umgeben, welches die Neger in Westafrika essen, während sie von den Samen keinen Gebrauch machen.

*Elettaria Cardamomum.* Wiewohl man kaum vermuthen sollte, dass die officinellen kleinen *Cardamomen* verfälscht oder substituiert werden könnten, so ist solches nach Kennedy (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 389) doch einmal versucht worden, indem Derselbe einen Ballen angeblich mit Cardamomen beim Oeffnen mit Orangensamen und einigen gerösteten Caffeebohnen untermischt, angefüllt fand. — Wie es scheint, so hat man den Inhalt des Ballen für Cardamonsamen ausgegeben, da das Ausgeben der Orangensamen für noch gefüllte Cardamomenkapseln, wie dieselben gewöhnlich vorkommen, doch etwas stark seyn würde.

#### Asarineae. Asarineen.

*Aristolochia Serpentina.* Die *Schlangenzurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 282) mikroskopisch studirt und beschrieben worden.

Die *Nebenwurzeln* enthalten einen centralen Holzcylinder, umgeben mit einer verhältnissmässig stark entwickelten Rinde. Der centrale Cylinder besteht aus kleinen, grubigen Gefässen und Holzzellen. Die Zellen der äussern Substanz sind gross, dickwandig auf dem Querschnitt polygonal und enthalten eine grosse Menge von Stärke. Die grösseren Nebenwurzeln stimmen vielmehr mit dem Rhizom überein, welche eine abweichende Struktur besitzen. Der centrale Cylinder ist mit Zellen umgeben, welche ein dunkles Liquidum einschliessen.

Das vorhandene *Mark* ist gut entwickelt und zusammengesetzt aus grossen dickwandigen und auf dem Querschnitt rund oder hexagonal, zuweilen auch dünnwandig und unregelmässig geformt erscheinenden Zellen, welche eine grosse Menge von Stärke einschliessen. Die Markstrahlen sind merkwürdig gross, variiren in der Anzahl von 6 bis zu 40 oder 50, und gewöhnlich keilförmig, das breite Ende gegen die Peripherie des Stamms gerichtet und zusammengesetzt aus länglichen oder ovalen oder cubischen Zellen, ausgenommen diejenigen, welche von dem Mark ausgehen, mit dem sie deutlich im Zusammenhang stehen, und in Folge

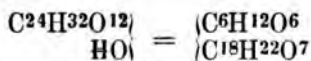
dessen sie sich den Zellen des Marks nähern. Die holzigen Keile bestehen aus grossen, sehr grubigen Gefässen. Die Holzzellen variiren sehr, in der Nähe des Marks sind sie sehr verdickt, und ihre centrale Höhlung ist auf einem Querschnitt ganz deutlich; im Centrum und in der Nähe der Corticalsubstanz sind sie nur wenig verdickt und unregelmässig in ihrer Form und Grösse. Die Corticalschichten sind hauptsächlich wegen ihrer Bastbündel und wegen der eine gelbbraune Substanz führenden Milchsaftegänge bemerkenswerth. Die Stärkekörner sind entweder zu 3 bis 4 verwachsen oder Einzelkörner, mit einem unbestimmt punctirten Hilus; im polarisirten Lichte zeigen sie ein gewöhnliches schwarzes Kreuz.

Für die Untersuchung des *Rhizoms* muss der Schnitt von Stellen genommen werden, welche zwischen den Ursprung der Nebenwurzeln fallen, weil die Structur da, wo diese entspringen, wesentlich verschieden ist. Bei älteren Rhizomen haben die Zellen der Rinde und des Marks sehr verdickte Wände; sie sind häufig braun gefärbt, anscheinend durch eine Infiltration von den Gefässen.

#### Abietinae. Abietineen

*Abietinsäure* =  $C^{88}H^{124}O^8 + 2HO$ . Nachdem Strecker (Jahrsb. für 1869 S. 35) die Existenz dieser von Maly als Hauptbestandtheil des amerikanischen Colophoniums aufgestellten Harzsäure völlig in Abrede gestellt und dieselbe für die lange bekannte Sylvinsäure erklärt hatte, hat sich Maly (Ann. der Chem. und Pharmacie CLXI, 115) noch weiter damit beschäftigt und Resultate erhalten, mit denen er entschieden behaupten zu können glaubt, dass im Colophonium wirklich vorzugsweise eine Harzsäure vorkomme, welche nach der Formel  $C^{88}H^{124}O^8 = 2HO$  zusammengesetzt und somit nicht die Sylvinsäure =  $C^{40}H^{58}O^3 + HO$  sey. Er hat diese Säure noch einmal und mehrere Salze derselben dargestellt, genau beschrieben und analysirt, und er hat dabei dieselben Resultate erhalten, wie früher, und da ich in den Jahresberichten für 1862, 1864 und 1865 über dieselben ausführlich referirt habe, so kann ich hier nur darauf hinweisen. Im Uebrigen erklärt Maly, sich nicht weiter mehr mit dieser Abietinsäure beschäftigen zu wollen, und wünscht, dass sich andere Chemiker derselben gelegentlich annehmen möchten.

*Coniferin*. Dieser von Hartig und Kubel (Jahresbericht für 1866 S. 42) im Cambialsaft der Nadelhölzer entdeckte interessante Körper ist vom Letzteren zu einer weiteren chemischen Erforschung an Haarmann (Vergl. S. 6 Nro 71 in der Literatur dieses Berichts) abgegeben und hat derselbe ihn aufs Neue analysirt und ebenfalls nach der Formel  $C^{24}H^{32}O^{12} + 3HO$  zusammengesetzt gefunden. Dann hat Haarmann gezeigt, dass das Coniferin ein Glucosid ist und sich analog, wie alle dazu gehörigen Körper, nach der Gleichung:



ganz einfach spalten und mit 1 Atom Wasser verwandeln lässt in Traubenzucker und in

*Coniferegin* =  $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^7$ , welcher neue Körper in gelben Nadeln krystallisirt erhalten werden kann.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat scheint das Coniferin zunächst in Nelkensäure und diese dann weiter in Essigsäure und Protocatechusäure überzugehen, wenigstens hat Haarmann die letztere Säure aus der geschmolzenen Masse sicher erhalten.

Das Speciellere über diesen noch nicht officinellen Körper muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Ueber die Gewinnung des Harzes von *Pinus maritima* werden aus „Pelzholdt's Frankreich und Algerien etc.“ im „Archiv der Pharmacie CCL, 543“ statistische Mittheilungen gemacht.

*Pinus Sabiniana*. Von dieser californischen Abietinee wird nach Wenzell (Americ. Journ. of Pharmac. 4. Ser. II, 97) nicht bloss ein Terpenthin, sondern auch aus diesem wiederum das flüchtige Oel im grossen Maassstabe abdestillirt und seit 8—10 Jahren unter den Namen

*Abieten*, *Erasin*, *Aurantin*, *Theolin* etc. massenhaft in den californischen Handel gebracht. Man verwendet dieses Oel zum Entfernen von Fett und Oelfarben aus Kleidungsstücken, von Möbeln etc., und wird zu diesem Endzweck selbst dem Petroleum-Benzin vorgezogen. Da dieses Oel auch wohl in unseren Handel gelangen könnte, so will ich mittheilen, was Wenzell darüber nach seinen Versuchen damit angibt. Derselbe hat dafür den Namen

*Abieten* angenommen. So wie es in Francisco verkauft wird, ist es farblos, dünnflüssig und bedarf nur einmal rectificirt zu werden, um es völlig rein zu erhalten. Das rohe Oel ist nur ein einziger Kohlenwasserstoff, worin sich eine kleine Menge von einem harzigen Körper aufgelöst befindet, denn als Wenzell 17 Unzen mit eingesetztem Thermometer destillirte, gingen 3 Unzen über bei  $+101^\circ$ , worauf bei allen folgenden 3 Unzen das Thermometer nur um  $\frac{1}{4}$  Grad stieg, bis es bei der fünften Fraction  $=104^\circ$  auswies, und dann rasch von  $+105$  auf  $+115^\circ$  stieg, bei welchem Grade nur noch etwa 1 Unze eines braunrothen Liquidums zurück war, welches beim weiteren Verdunsten in einer offenen Schale ein wenig festes Harz hinterliess. Alle vorher erhaltenen Portionen waren einander völlig gleich, indem sie einen constanten Siedepunkt von  $+101^\circ$  besaßen.

Dieses rectificirte Oel ist dann farblos, sehr dünnflüssig, riecht durchdringend und dem Orangenöl etwas ähnlich, hat 0,694 spec. Gewicht bei  $+16^\circ,5$ , besitzt eine grosse Tension, so dass es sich von der Hand rasch und mit dem Gefühl von Kälte verflüchtigt. Es ist ferner sehr entzündlich und mit schöner, weisser, leuchtender rauchloser Flamme verbrennbar, fast unlöslich in Wasser,

aber in 5 Theilen eines 95 volumprocentigen Alkohols auflöslich. Trocknes Salzsäuregas wird von dem Oel nicht absorbiert, und verändert dasselbe auch nicht, selbst bei einem 10stündigen Durchleiten. Es löst Jod mit tief purpurrother und Brom mit orangerother Farbe auf. Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht wirkt nicht darauf, aber beim Erhitzen bis zum Sieden tritt eine mässige Reaction mit Entwicklung rother Dämpfe auf. Concentrirte Schwefelsäure und Kalium wirken weder kalt noch warm auf das Oel ein, aber Chlorgas wird von demselben reichlich und mit Entwicklung von Salzsäuregas absorbiert, bis man schliesslich ein farbloses, in der Consistenz dem Glycerin ähnliches Liquidum von 1,666 spec. Gewicht vor sich hat, welches sich nicht in Wasser, aber in warmem Alkohol auflöst, und terpenthinartig riecht. Das Abieten löst ferner kräftig fette und flüchtige Oele, so wie auch Copaivabalsam auf, aber *Ricinusöl* ist darin völlig unlöslich, während umgekehrt das Ricinusöl  $\frac{2}{3}$  seines Volums Abieten klar auflöst. Das Abieten mischt sich ferner mit *Canadabalsam*, aber nur bis zu seiner halben Gewichtsmenge, denn setzt man mehr Abieten zu, so scheidet sich das Harz des Balsams in weissen Flocken ab, während das flüchtige Oel desselben in dem Abieten aufgelöst bleibt. Aehnlich verhält sich das Abieten gegen den *Perubalsam*, indem 5 Volum davon mit 1 Volum Abieten eine klare Mischung bilden, setzt man aber mehr von dem Abieten hinzu, so scheidet sich nach dem Durchschütteln dieser Ueberschuss oben auf wieder ab. Ricinusöl, Canadabalsam und Perubalsam sind folglich Lösungsmittel für das Abieten, während das erstere in diesem völlig unlöslich ist und aus den beiden Balsamen nur gewisse Bestandtheile von dem Abieten aufgelöst werden.

Das Abieten wirkt als Dampf eingeathmet kräftig anästhesirend, tödtet Insecten etc. Man scheint also eine mehrfache nützliche Anwendung davon machen zu können (Vgl. „*Oleum Ricini*“ weiter unten in der Pharmacie).

#### Balsamifluae. Balsambäume.

*Liquidambar orientale*. Bekanntlich hat man in dem *flüssigen Storax* ausser Harz und fremden Substanzen gefunden 1) *Styrol* =  $C^{16}H^{16}$  theils noch natürlich und theils mehr oder weniger in das starre Metastyrol verwandelt; 2) Freie *Zimmtsäure* und 3) krystallisirtes *Styracin*, welchen Körper man als zimmetsaures Styryloxyd =  $C^{18}H^{18}O + C^{18}H^{10}O^3$  betrachtet, weil er mit Kalilauge zimmetsaures Kali und Styryl-Alkohol (Styron) =  $C^{18}H^{20}O^2$  hervorbringt. Nun fand Laubenheimer (Ann. der Chemie und Pharmacie CLXIV, 289) in der Sammlung des Universitäts-Laboratoriums in Giessen einen so aus dem Styracin erzielten noch ungereinigten Styryl-Alkohol und stellte er damit auf Veranlassung von Prof. Will Versuche an, wobei er ihn zunächst der Destillation mit eingesetztem Thermometer unterwarf. Der reine Styryl-Alkohol siedet bei  $+250^\circ$ , das aufgefundene Präparat be-

gann aber schon etwas über  $+100^{\circ}$  zu sieden, worauf der Thermometer bald erheblich stieg, während nur geringe Mengen überdestillirten; die von  $+190$  bis  $+200^{\circ}$  übergehenden Portionen stimmten in ihren Eigenschaften mit dem Benzyl-Alkohol überein und gaben auch bei der Elementar-Analyse mit der Formel desselben  $= C^{14}H^{16}O^2$  übereinstimmende Resultate.

Daraus glaubt es Laubenheimer nun wahrscheinlich gemacht zu haben, dass der flüssige Storax ausser den schon bekannten Körpern auch noch zimmetsaures Benzyloxyd enthalte, woraus bei der Behandlung des Styracins mit Kalilauge der bekannte Benzyl-Alkohol neben dem Styryl-Alkohol entstanden sey, und der flüssige Storax dadurch noch weiter als schon bisher mit dem Perubalsam in Zusammenhang komme, weil man im letzteren ausser zimmtsauren Benzyloxyd (Cinnamein) als Hauptbestandtheil auch Styracin angetroffen habe.

Der *flüssige Storax* des Handels ist ferner meist zu unrein und klebrig, um ihn direct gegen Krätze zu appliciren, wogegen er sich durch Schliessung der Hautporen und der damit erfolgenden Tödtung der Krätzmilben als ein der besten Hülfsmittel herausgestellt hat. Man kann ihn wohl durch Auflösen in Alkohol, Filtriren und Wegdunsten des Alkohols von den fremden Beimischungen befreien, aber es ist zweckmässiger befunden worden, ihn in der Wärme mit 1 bis 3 Theilen eines fetten Oels zu verdünnen und entweder durch Sedimentiren oder Filtriren zu klären, ohne jene Wirkung einzubüssen. Nun aber hat Faciides (Archiv der Pharmacie CC, 150) beobachtet, dass ein so mit Oel verdünnter Storax auf zarter Haut der Kinder, namentlich Säuglinge doch noch zu reizend wirkt, dass aber auch dieser Uebelstand ohne Nachtheil für die Wirkung völlig befriedigend beseitigt werden kann, wenn man hart gekochtes Eigelb und Unguentum Glycerini zu gleichen Gewichtstheilen zu einer homogenen Masse und diese wiederum mit einer gleichen Gewichtsmenge des mit nur 1 Theil fetten Oel gereinigten Storax gleichförmig verreibt.

#### Sycoideae. Sycoideen.

*Ficus Carica*. Zur möglichst langen Erhaltung der *Feigen* hat es Schmidt (Archiv der Pharmacie CCI, 527) zweckmässig befunden, dieselben nach gehöriger äusserer Reinigung mittelst einer Bürste an einem geeigneten Orte frei aufzuhängen oder auf einer Hürde von Holzleisten oder auf Flechtwerk von Birkenzweigen zu legen, und dann öfter einmal daran entstandene Milben etc. mit einer Bürste sorgfältig zu entfernen. Das gewöhnliche Aufbewahren in Kasten oder Steintöpfen oder Blechbüchsen ist nicht rathsam, weil die Feigen dadurch zu sehr von der freien Luft abgeschlossen werden und viel eher verderben.



## Cannabineae. Cannabineen.

*Humulus Lupulus.* Die Forderungen, welche die Pharmacopoea germanica und Pharmacopoea helvetica an ein zulässiges *Lupulin* stellen, sind von Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 269) kritisch besprochen worden. Bei dieser Drogue erklärt derselbe ein Mikroskop für unerlässlich, um zunächst festzustellen, dass man es mit wahren Hopfendrüsen zu thun habe, wie er sie auch selbst (Jahresb. für 1864 S. 35 und für 1867 S. 152) genau characterisirt hat. Die Ph. helvetica spricht dieses ganz bestimmt aus, aber nicht die Ph. germanica. Hier kommt aber ein besonderer Uebelstand in Betracht, nämlich die gewöhnliche Gewinnungsweise (Jahresb. für 1869 S. 39), in Folge welcher die Drogue, wenn sie auf Hopfenböden durch Zusammenkehren gewonnen wird, mehr Sand und Staub enthält, als echte Hopfendrüsen und, wenn sie auch von Hopfenzapfen abgeseiht wird, nie frei von Sand und Staub ist, und scheint die Drogue selbst nach ersterer Art gewonnen häufiger in den Handel zu kommen, als nach der letzteren.

Die Pharm. germanica verlangt nun von diesen Drüsen „ne sint arena inquinatae“ und dürfte es ihr schwer, ja unmöglich werden eine Quelle nachzuweisen, aus der man eine so beschaffene Drogue beziehen könne. Die Ph. helvetica fordert dagegen, dass das Lupulin nicht mehr als 40 Procent Asche beim Verbrennen hinterlasse, was Flückiger sehr bedauert, indem die Zeit, wo man nichts Besseres hätte haben können, längst überwunden sey, und führt er als Beweis dafür an, dass er in letzter Zeit aus Stuttgart ein Lupulin erhalten hätte, was im lufttrocknen Zustande nur 7,3 und nach dem Trocknen bei  $+100^{\circ}$  dagegen 7,7 Procent Asche beim Verbrennen hinterlassen habe, wovon Salzsäure 2,7 auflöste, 5 Proc. also auf Thon und Sand fallen, welche vermuthlich grösstentheils mechanisch zu dem Lupulin gekommen waren. Durch Druck auf die Lieferanten kann man also auch gute Waare erhalten, und ist Flückiger daher der Meinung, dass man in Pharmacopoeen den Aschengehalt höchstens nur auf 10 Procent stellen solle.

Das Stuttgarter Lupulin fand Flückiger mikroskopisch etc. völlig richtig und es gab mit Aether 76,82 Procent eines äusserst aromatischen Extracts, dessen Menge sich bei einem 6tägigen Stehen auf einen Wasserbade auf 73,82 reducirte, in Folge der Abdunstung von ätherischem Oel und flüchtigen Fettsäuren. Nach Flückiger würden Pharmacopoeen daher auch eine hiernach ermässigte Quantität Aetherextracts von richtigen aromatischen Geruch und Geschmack für das Lupulin zu verlangen berechtigt seyn.

## Polygoneae. Polygoneen.

*Rheum.* Im „Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XVI, 388“ wird von einem mit J. L. S. (Soubeiran ?) unterzeichneten Ver-



fasser eine interessante Mittheilung über den Ursprung der wahren asiatischen officinellen Rhabarbersorten gemacht. Dieselben scheinen ihm von nur einer Pflanze herzurühren, welche gegen den 40 Breitegrade in Thibet wächst, und zwar nicht, wie man gewöhnlich annimmt, auf sehr ausgedehnten sandigen Plateaus, sondern an über einander gethürmten und so unzugänglichen Felsen, dass sie von Europäern wohl nur selten recognoscirt worden seyn dürften, denn an einer solchen Localität hat M. Dabry 1868 einige Exemplare der wahren officinellen Rhabarberpflanze acquirirt und an die Société d'Acclimation in Paris zu Cultur-Versuchen eingesandt. Wie er sich dieselben zu verschaffen gewusst hat, ist unbekannt, wahrscheinlich aber wohl durch industrielle Chinesen so im Geheimen, um der schrecklichen Rache der Lamaseries (Priester), d. h. der Todesstrafe zu entgehen. Die genannten Exemplare waren in einem so trostlosen und verfaulten Zustande in Paris angekommen, dass sie gänzlich verloren gegangen wären, wenn man sie auf Soubeiran's Veranlassung nicht dem sehr geschickten Gärtner Neumann übergeben hätte, dem es gelang, aus der faulen Masse noch einige lebensfähige Theile herauszufinden, aus denen er dann selbst in dem Jardin de la Faculté de médecine in Paris und Giraudeau auf seinem Eigenthum in dem Thale von Montmorency vegetirende Pflanzen zu erzielen und diese zur Blüthe zu bringen vermochte. Dieselben entwickelten etwa  $1\frac{1}{2}$  Meter lange und nur wenig breitere, also fast kreisrunde, tief 5 lappige und eingeschnittene, an der Basis herzförmige, hellgrüne, auf der Oberseite glatte und auf der Unterseite mit nur einem feinen weissen Flaum versehene *Blätter*, und eine etwa 2 Meter hohe, verästete und beblätterte Blüthentraube mit sehr zahlreichen weisslichen *Blumen*), ausgezeichnet durch die Tiefe ihres Fruchtbodens und durch die grüne Farbe ihrer Scheibe (disque). Diese Verhältnisse stimmen sehr gut mit den Angaben chinesischer Schriftsteller im „*Pun Tsao*“ überein, indem dieselben sagen: Die Blätter sind in den ersten Monaten grün, und nach ihrer völligen Entwicklung so gross wie ein Fächer und denen von *Ricinus communis* ähnlich im Ansehen; die Wurzel ist 1 bis 2 Fuss lang, sehr dick, mit einer schwarzen Aussenrinde bekleidet, im Innern weich, fleischig und gelb. — Baillon nennt die in Frankreich gezogene Pflanze

*Rheum officinale* und gibt davon weiter an, dass ihr oberirdischer Stamm unten kurz, dick und verästet, ihr unterirdischer Theil (also Wurzel) dagegen nur wenig umfangreich und cylindrisch sey, rasch absterbe, daher nur wenig Nutzen gewähren könne und auch nur selten in den europäischen Handel komme. Der französische Ref. fügt hier hinzu, dass dieses *Rheum officinale* mit den bekannten und in Europa angebauten *Rheum*-Arten dadurch in einem umgekehrten Verhältniss stehe, dass von diesen letzteren nur die unterirdischen wahren Wurzeln zur Erzielung einer anwendbaren Rhabarber benutzt werden könnten, während zu der asiatischen Rhabarber die oberirdische untere dicke und

kurze Stengelbase präparirt werde, und er sucht dadurch die bekannte eigenthümliche Organisation der chinesischen Rhabarber und die übrigen Verschiedenheiten derselben von den in Europa erzielten Wurzeln zu erklären.

Ueber diesen interessanten Gegenstand dürften wir wohl noch weitere bestätigende Nachrichten zu erwarten haben.

Die drei Rhabarbersorten: *Kron-Rhabarber*, *Canton-Rhabarber* und *französische Rhabarber* sind ferner von Chauvet (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XV, 275) beschrieben und durch Holzschnitte versinnlicht worden. Nach dem, was wir längst darüber wissen und was ich auch noch im vorigen Jahresberichte S. 42 darüber angegeben habe, ist daraus eigentlich Neues nicht zu berichten. Wie Ref. findet auch Chauvët jene Sorten schon mit nacktem und durch eine Loupe verstärktem Auge leicht unterscheidbar und zu bestimmen, die *französische* schon durch den vorhandenen dunkleren Cambiumring zwischen Kern und Rinde, und durch die excentrische Stellung und Richtung der rothen Adern, und die beiden asiatischen durch die Abwesenheit der Rinde und des Cambiumrings, und durch die Stellung und Richtung der rothen Adern in den blos aus dem Wurzelkern bestehenden Stücken, welche Adern sich nämlich bei der *Kron-Rhabarber* vorzugsweise arabeskenartig durchkreuzen und schlängeln, bei der *Canton-Rhabarber* sich dagegen vorzugsweise zu Sternen gruppiren.

#### Laurineae. Laurineen.

*Sassafras officinale*. Die *Sassafranzwurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 181) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden:

Das Mark, wenn vorhanden, ist aus unregelmässigen, fast kugeligen und nicht grubigen Zellen zusammengesetzt, welche geringe Mengen von Stärke und gewöhnlich auch einen dunkel rothbraunen Inhalt einschliessen.

Das Holz ist sehr specifisch leicht, porös und aus pleurenychymatischen Zellen, aus Gefässbündeln und den parenchymatischen Zellen der Markstrahlen zusammengesetzt. Auf einem Querschnitt erscheinen die Gefässe oval oder rund und gewöhnlich verdoppelt; die Holzzellen sind unregelmässig polyedrisch, und die Markstrahlen aus fast cylindrischen Zellen zusammengesetzt.

Die Zellen des Holzes zeigen auf dem Längsschnitt einen wahren pleurenychymatischen Typus, sind lang und an den Enden verschmälert. Die Gefässe sind sehr gross und schon mit dem Auge erkennbar, wenn man einen dünnen Schnitt gegen das Licht hält. Sie sind bestimmt grubig und haben mässig dicke, sehr sehr selten perforirte Wände. Grösse, Form und Anordnung der Grübchen variiren sehr. Die grösseren Gefässe sind nur schwach grubig und ihre Grübchen dicht aneinander höchst regelmässig placirt; sie sind oval, ihre Längachse transversal zu der des

Gefässes. Diese Gefässe gewähren ein sehr schönes Object. Andere Gefässe sind nur grobgrubig und zeigen keine wahren Grübchen. Die Gefässe sind nicht netzadrig, aber gewisse darunter lassen eine Disposition zu einem Längsriss erkennen, gebildet durch die Adhäsion an benachbarte Holzzellen.

Die Cohäsion der Gefässe zu linearen Reihen ist gewöhnlich schief, und die Septa meist theilweise resorbirt, einen unterbrochenen Ring übrig lassend. Das Septum ist, wenn es nicht resorbirt worden war, gleichwie die Gefässe grubig.

Die Zellen der Markstrahlen sind fast cylindrisch und enthalten kleine Mengen von Stärke und Farbstoff. Die Stärke ist schwierig zu erforschen; die Körner sind klein, oval und stark doppelbrechend. Ein gut gelungener und längere Zeit in Canadabalsam macerirter Längsschnitt gewährt ein sehr schönes polariscopisches Object, wenn man es mittelst eines violetten oder cyanogenblauen oder purpurfarbigen Selenits betrachtet. Ist dann alles richtig eingestellt, so wird die Mannigfaltigkeit der dann auftretenden Farben selbst einen gleichgültig gewordenen Polariscopen in Erstaunen bringen.

Die Gegenwart einer grossen Menge von Farbstoff und anderer Zell-Inhalte machen die Untersuchung der Rindenschichten etwas schwierig. Die Schnitte müssen sorgfältig mit Alkohol gekocht und dann maceriren gelassen werden, wenn die Erforschung ein klares Resultat gewähren soll. Die parenchymatischen Zellen dieser Schichten besitzen keine Attribute von Interesse. Die Zellen sind modificirt, unregelmässig, fast cylindrisch und dünnwandig. In den innersten Schichten kommen Markstrahlen vor. Die äusseren Zellen des Sub-Epiblems sind cubisch, nicht zusammengedrückt, mit spröden Wänden versehen und dunkelbraun bis schwarz gefärbt. Die äusseren flachen Zellen zeigen nichts Besonderes. Die Bastzellen sind einer Schnur ähnlich, lang und sehr zähe; auf einem Querschnitt, der nicht leicht gelingt, erscheinen sie fast ganz mit Verdickungsschichten erfüllt.

*Cinnamomum*. Wie wohl schon genügend bekannt, so hat sowohl die „Pharmacopoea germanica von 1872“ als auch die „Pharmacopoea helvetia von 1872“ neben dem *ceylonischen Zimmt* noch einen Zimmt aufgenommen, welchen die erstere *Cortex Cinnamomi Cassiae* und die letztere *Cortex Cinnamomi chinensis* nennt und welchen beide Pharmacopoeen übereinstimmend für den Bast von

*Cinnamomum aromaticum* Nees (*Cinnamomum Cassia* Blume) erklären. Flückiger (Schweiz. Wochenschr. für Pharmac. 1872 S. 305—311) hat nun einen interessanten Commentar darüber bearbeitet und darin alle Fragen, welche man an diese neuesten Bestimmungen richten könnte, gründlich erörtert.

Flückiger findet die Beschreibungen dieses Zimmets in beiden Pharmacopoeen zwar kurz gefasst, aber zutreffend, in der letzteren Pharmacopoe schärfer wie in der ersteren, und jeden-

falls genügend, um daraus sicher zu ersehen, dass beide Pharmacopoeen unter ihren abweichenden Namen doch ein und dieselbe Zimmetsorte, nämlich die im Handel sehr verbreitete und allgemein *chinesischer Zimmel* genannte Drogue verlangen, deren Beschaffenheit aus den bisherigen Beschreibungen von Berg und von ihm selbst hinreichend bekannt sey.

Daran reiht sich weiter die Frage: ob der von beiden Pharmacopoeen angegebene Ursprung dieses Zimmets als richtig anzusehen sey? In dieser Beziehung hat Flückiger sich in systematisch-botanischen Werken z. B. von Miquel umgesehen und er ist dabei zu der Ueberzeugung gekommen, dass „*Cinnamomum aromaticum*“ noch keineswegs als eine botanisch genügend definirte *Cinnamomum*-Art betrachtet werden könne und dass überhaupt der Ursprung des verlangten Zimmets noch für ganz unentschieden erklärt werden müsse. Denn wenn auch kürzlich Porter Smith (Mat. med. and nat. history of China 1871 p. 52) angebe, dass die nordwestlich von Canton belegene chinesische Provinz *Kuangsi* oder Guanssi, deren Hauptstadt Kweilin, d. h. Zimmelwald heisse, hauptsächlich den chinesischen Zimmel liefere, so könne es damit doch noch nicht als sicher erwiesen angesehen werden, dass dieser Zimmel gerade der von beiden Pharmacopoeen geforderte Zimmel sey und dass er von *Cinnamomum aromaticum* gewonnen werde. Die Beantwortung dieser Fragen hat, wie Flückiger hinzugefügt, ihre grossen Schwierigkeiten, zumal als sicher angenommen werden könne, dass auf den meisten grösseren Inseln von Ostasien von Singapore bis zu den Philippinen eben so gut Zimmel gewonnen werde, wie in China und auf der hinterindischen Halbinsel, und dass alle diese Sorten von noch unerwiesener botanischer Abstammung unter dem Namen *Cassia lignea* zusammengeworfen, starke Röhren davon auch als *Cassia vera* davon unterschieden würden, wie solches wenigstens im englischen Handel üblich sey. Dass diese Bezeichnungen ganz unbestimmt sind, findet Flückiger dadurch bestätigt, dass er unter dem Namen „*Cassia lignea*“ aus Hamburg, welches als Hauptplatz für diese Droge gelte, zu verschiedenen Zeiten ganz verschiedene Rinden erhalten habe, die oft dieselben gewesen seyen, welche aus Amsterdam und Rotterdam als „*Cassia vera*“ dahin kämen. Diese „*Cassia*-Rinden“ sind häufiger noch bedeckt als geschält. Die geringsten Sorten darunter schmecken nicht mehr süß, sondern schleimig und erinnern im Geruch an Wanzen, welchen Geruch die Cortex Massoy von *Cinnamomum Kiamis* höchst ausgezeichnet besitzt, und stellt es Flückiger fraglich, ob dieser Wanzengeruch den betreffenden Zimmelarten natürlich angehöre oder durch eine Veränderung ihrer Bestandtheile nach der Einsammlung bedingt sey.

Da nun die Namen *Cassia lignea* und *Cassia vera* (mithin auch wohl „*Cassia cinnamomea*“ und „*Cassia chinensis*“) einer bestimmten Definition nicht fähig sind, und man durch den Gebrauch des Namens „*Cassia*“ mit der festgestellten Pflanzengat-

tung Cassia in Collision gerathe, so wünscht Flückiger ihn in Pharmacopoeen etc. ganz fallen zu lassen. Aus der Geschichte sucht Flückiger nachzuweisen, dass der Name „Cassia lignea“ schon im Alterthume, der Name „Cassia vera“ aber erst im Mittelalter entstanden ist, dass beide Bezeichnungen gegenwärtig im Handel ziemlich willkürlich neben einander herlaufen, ohne dass Jemand sicher anzugeben weiss, welche Zimmetsorte damit früher verstanden wurde, und was heut zu Tage damit gemeint wird.

Nach den beiden oben genannten Pharmacopoeen wären also die mit der Korkschicht noch versehenen Zimmetrinden vom officinellen Gebrauche ausgeschlossen, welche Forderung in der Annahme ihren Grund hat, dass die äusseren Rindenschichten weniger ätherisches Oel enthielten als die inneren. Diese Annahme mag zum Theil wohl richtig seyn. Nun aber ist in jüngster Zeit eine Cassiasorte mit vollständiger Korkschicht im Handel aufgetreten, welche Flückiger, der sie sowohl von London als auch von inländischen Droguisten erhielt, so vorzüglich befand, dass er sie gegen den jetzt vorgeschriebenen Zimmet zu wechseln empfiehlt, vorausgesetzt dass sie sich constant auf dem Drogenmarkte einfinde. Diese neue Zimmetsorte hat zwar kein so schönes Ansehen, indem sie etwa 1 Fuss lange,  $\frac{1}{2}$  bis 5 Millimeter dicke Röhren bildet, welche auf der Aussenseite braun oder hellgrau und bei den dickeren Stücken bestimmt grau, sowie auf der Innenseite auch nicht recht zimmetfarbig sind, aber in der Feinheit des Geruchs und Geschmacks dem vorgeschriebenen Zimmet weit voranstehen, dem ceylonischen Zimmet völlig ebenbürtig sind und diesen entbehrlich machen, weshalb man offenbar im Handel für sie auch das Prädicat „Cassia“ vermieden und sie *chinesischen Zimmet* genannt hat. Bei einer mikroskopischen Untersuchung hat Flückiger die innere Organisation dieses neuen Zimmets eben so beschaffen gefunden, wie die des von den beiden Pharmacopoeen vorgeschriebenen Zimmets. Dann hat Flückiger das

*Aetherische Oel* aus diesem neuen Zimmet durch Destillation mit Wasser dargestellt und beschrieben. Er bekam daraus 1,02 Procent Oel. Dasselbe war blassgelb, roch sehr fein, hatte 1,049 spec. Gewicht und einen Siedepunkt von  $+220$  bis  $225^{\circ}$ , wirkte auf mit Alkohol befeuchtetes Lackmuspapier nicht und lenkte auch die Rotationsebene des polarisirten Lichtstrahls nicht ab. Mit gewöhnlichem Alkohol und mit Eisessig war es nach allen Verhältnissen mischbar, und die Lösung in Alkohol zeigte mit Eisenchlorid keine Veränderung. Mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich nicht nach allen Verhältnissen, aber gleiche Volumina geben doch beim Erwärmen eine klare Mischung. Bringt man das Oel in dünner Schicht auf ein Uhrglas und setzt man es darauf unter einer Glasglocke den Dämpfen von rauchender Salpetersäure aus, so erstarrt es sehr bald bis auf den letzten Tropfen zu schwach gelblichen Krystallen, welche eine Verbindung von Salpetersäure mit Zimmetsäure-Aldehyd sind, aber bald in Zimmetsäure über-

gehen. Beim Aufbewahren geht der das Oel bildende Zimmet-säure-Aldehyd durch den Sauerstoff der Luft allmählig in Zimmet-säure über und in dem Maasse nimmt das Oel nicht allein eine saure Reaction an, sondern es verliert auch allmählig die Eigenschaft, mit Salpetersäure den schon von Dumas, Peligot und Mulder (Bull. des Sc. nat. en Neerlande 1840 I, 219 und Berzel. Jahresb. XX, 355) dargestellten salpetersauren Zimmet-säure-Aldehyd in Krystallen hervorzubringen. Mit alkoholischen Bisulfiten bekam Flückiger eine so grosse Menge von Verbindungen in schönen Krystallen, dass er das von ihm erhaltene Oel als fast ganz aus Zimmet-säure-Aldehyd bestehend ansieht. Der geringe Theil des Oels, der mit den Bisulfiten nicht in Verbindung trat, roch muskatähnlich und scheint ihn Flückiger für einen Kohlenwasserstoff halten zu dürfen. Breitet man endlich einen Tropfen des Oels auf einer Glastafel aus, und führt man einen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten Glasstab dadurch, so werden sehr rein blaue und\* dann grüne Streifen hervorgerufen, die aber bald wieder verschwinden; bei den käuflichen Oelen zeigen sich bei dieser Probe alle Uebergänge von reinem Blau und Grün bis zu dunklen unbestimmten Missfarben.

Aus diesen Verhältnissen zieht nun Flückiger den Schluss, dass das von ihm aus dem neuen Zimmet erhaltene Oel mit dem bekannten *Oleum Cassiae* übereinstimme, aber feiner rieche. Er fügt ferner hinzu, dass das *Oleum Cinnamomi ceylanici* die gleiche Zusammensetzung besitze, aber feiner rieche und noch einige andere Unterschiede darbiete, wie z. B. dass nach Buignet das Ceylon-Zimmetöl einen geringeren Brechungsexponenten hat, als das Cassiaöl, und das erstere bei  $+12^{\circ}$  nur 1,033 und das letztere dagegen 1,064 spec. Gewicht besitzt. Mit 2 von Hanbury erhaltenen authentischen Oelproben hat Flückiger diese Angaben experimentell wiederholt und annähernd richtig befunden. Bei  $+14^{\circ},5$  zeigte das Ceylon-Zimmetöl 1,035 und das Cassiaöl 1,066 spec. Gewicht, und das erstere ein Rotationsvermögen von  $0^{\circ},5$  nach *Links*, das letztere dagegen ein Rotationsvermögen von nur  $0^{\circ},5$  nach *Rechts*, während sein selbst destillirtes Oel optisch ganz unwirksam war. Daraus zieht Flückiger den Schluss, dass das Ceylonöl in der Regel specifisch leichter sey, wie das Cassiaöl, und dass, ungeachtet beide Oele im Wesentlichen nur Zimmet-säure-Aldehyd mit je nach der Dauer und Art der Aufbewahrung mehr oder weniger daraus erzeugter Zimmet-säure und dadurch identisch seyen, doch zwischen ihnen geringe Unterschiede obwalteten, welche wohl einem oder mehreren beigemischten und untergeordneten Körpern zuzuschreiben seyn dürften.

Ref. will es scheinen, wie wenn beide Oele im noch unveränderten Zustande auch wesentlich dadurch verschieden seyen, dass das Cassiaöl schon gleich bei seiner Bereitung als Zimmet-säure-Aldehyd auftritt, wie Flückiger gezeigt hat, dass aber das Ceylonzimmetöl, wie Mulder nachgewiesen hat, eine ganz andere Zusammensetzung besitzt und erst in Zimmet-säure-Aldehyd über-

geht, wenn Sauerstoff daraus  $C^2H^6$  zu 2 Harzen oxydirt hat, wie solches in dem käuflichen Ceylonöl schon mehr oder weniger stattgefunden hat. Der ungleich feine Geruch würde dadurch natürlich keine Erklärung finden, wohl aber das ungleiche specifische Gewicht und das verschiedene Rotationsvermögen.

In Betreff der Forderungen, welche Pharmacopoeen an das Zimmetöl (Cassiaöl?) zu stellen berechtigt wären, ist Flückiger nach den Resultaten seiner Versuche der Ansicht, dass mit solchen Fassungen, wie sie in der Pharmacopoea germanica und Ph. norwegica vorkämen (von der „Ph. helvetica“ ist das Oel aus Versehen nicht aufgenommen), nichts gewonnen sey, dass ferner ein frisches durch die Reaction mit Salpetersäure und Schwefelsäure leicht zu kennzeichnendes Oel nicht gefordert werden könne, und dass daher Pharmacopoeen nur ein Oel verlangen dürften, welches 1,03 bis 1,06 spec. Gewicht besitze, den richtigen Geruch und Geschmack habe, sich mit Alkohol nach allen Verhältnissen, aber mit Schwefelkohlenstoff nur in der Wärme mischen lasse, wovon ferner 1 Tropfen mit 1 Tropfen rauchender Salpetersäure keine deutliche Gasentwicklung hervorrufe, und wovon eine Lösung in Alkohol durch Eisenchlorid keinerlei Färbung erfahre.

#### Valerianeae. Valerianeen.

*Valeriana officinalis.* Die *Baldrianwurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 302) mikroskopisch studirt und beschrieben worden.

Die eigentlichen Wurzeln sind sehr einfach organisirt: eine stark entwickelte Corticalschicht, welche aus grossen und eckigen Zellen besteht, umgibt einen Cylinder, der aus geschlossenen Gefässen und Holzfasern besteht, und haben diese Theile keine charakteristischen Eigenthümlichkeiten. Die Corticalzellen schliessen grosse Mengen von Stärke in Einzelkörnern oder zu 2, selten mehr Körnern verwachsen ein, welche eine Doppelbrechung und einen deutlich strahligen Hilus besitzen.

Die Structur des Rhizoms ist durch die daraus entsprungene Wurzeln sehr modificirt: die Zellen darin sind kleiner, wie die in diesen, durch ein dunkelgelbes Liquidum stark gefärbt, welches die langen Baströhren führen, welche die abortiven Gefässcheiden des Marks umgeben.

Uebrigens ist die Pflanze so leicht in frischem Zustande zu erlangen und zu untersuchen, dass ihm eine weitere Beschreibung unnöthig erscheint.

#### Synanthereae. Synanthereen.

*Arnica montana.* Von der *Arnica*wurzel hat Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 302) nur das Rhizom mikroskopisch studirt und beschrieben.



Das Mark in diesem Rhizom ist sehr entwickelt und besteht aus einem lockeren schwammigen Parenchym, dessen Zellen auf einem Querschnitt entweder kugelig oder hexagonal erscheinen und dünnwandig sind. Kleine Mengen von Stärke in kleinen ovalen oder kugeligen Körnern führen nur wenige von den Zellen des Markes, welche nicht mit einer dunkelbraunen und nach dem Trocknen beinahe schwarzen Substanz gefüllt sind, die sich rasch und mit tiefer curcumagelber Farbe in Kalilauge auflöst. Das Mark ist von Gefässbündeln eingeschlossen, welche auf dem Querschnitt oval erscheinen und aus Baströhren bestehen, die mit grubigen oder geschlossenen Gefässen umgeben sind. Unmittelbar an dieser unvollständigen Markscheide liegen wohl entwickelte Canäle oder Absonderungsgänge, welche eine ungewöhnliche Form haben und wovon häufig 2 vorhanden sind. Die Structur dieser Gänge ist den Oelbehältern auf der Schale der Orange sehr ähnlich. Sie sind Höhlen, die durch das Zerspringen einer Schicht zusammen gedrückter Zellen sowie auch des gewöhnlichen Zellgewebes der Corticalsubstanz entstanden sind. Auf einem Querschnitt erscheint die Richtung dieser Canäle nicht direct perpendicular zu dem Rhizom, sondern etwas schräg. Diese Gefässe enthalten eine dunkelgelb gefärbte Substanz und sind am besten auf einem dicken opaken Schnitt zu erkennen. Die Structur der Corticalschichten bietet nichts Unterscheidendes dar. Die Structur der geschlossenen Gefässe des Gefässsystems ist dagegen interessanter wegen der verschiedenen Cohäsion derselben und wegen der deutlichen Ring-Verdickung der Gefässe, deren Septa resorbirt worden sind.

*Anacyclus.* Unter dem Namen *Radix Pyrethri* hat Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 1) eine Wurzel mikroskopisch untersucht und beschrieben, ohne anzugeben, ob dieselbe der *Anacyclus Pyrethrum* oder *An. officinarum* angehört, was wir also aus der Beschreibung errathen sollen.

Das vorhandene Mark ist etwas stark entwickelt, unregelmässig unterbrochen und ziemlich grosse Lücken lassend. Die Zellen des Marks sind dünnwandig, ungleich kugelig, ziemlich fest aneinander haftend und auf einem Querdurchschnitt im Umriss sehr variirend. Einige dieser Zellen erscheinen netzförmig, was aber nur von einem ungleichen Einschrumpfen beim Trocknen herrührt.

Die Markstrahlen sind sehr gross, übertreffen zuweilen 3 Mal die Breite der Holzstrahlen und sind in fast gleicher Proportion complet und uncomplet. Ihre Zellen sind denen des Marks ähnlich und werden in dem Maasse, als sie sich der Rinde nähern, mehr kubisch.

Die Holzstrahlen verdienen mit Recht ihren Namen, indem sie meist aus cubischen Parenchymzellen und Gefässbündeln zusammengesetzt sind. Diese Gefässe sind fast treppenförmig, zeigen aber sonst keine anderen Attribute von Interesse, und bieten in ihrer Grösse und Zahl alle Proportionen zu den Pseudo-Holz-



zellen dar. Die Bastzellen der Corticalschichten enthalten nur allein bemerkbare secundäre Absätze, gewähren aber sonst mit Ausnahme ihrer grossen Anzahl kein Interesse. Die Corticalschichten bestehen aus cubischen Parenchymzellen, cubischen Zellen mit gefärbtem Inhalt, Bastzellen und gestreckten Zellen in der äussersten Schicht. Stärke ist nur in sehr geringer Menge vorhanden und die Körner derselben sind rundlich und von mittlerer Grösse.

*Artemisia Vahlana* s. *Art. Contra*. Bekanntlich hat man diese Synantheree für die Stammpflanze des sogenannten *Levantisches Wurmsamens* angenommen, bis Berg 1863 fand, dass die Blütenköpfchen sowohl derselben, als auch anderer bekannter und genannter *Artemisia*-Arten (namentlich *Artemisia monogyna*, *Art. pauciflora*, *Art. Lercheana*, *Art. inculta* etc.) von denen, welche uns als Droge unter jenem Namen von jeher aus Persien zugehen, so wesentlich verschieden sind, um jedenfalls davon nicht gewonnen werden zu können, und dass also der Ursprung des Levantischen Wurmsamens wahrscheinlich eine noch unbekannte *Artemisia*-Art betreffen werde, für welche Berg den Namen

*Artemisia Cina* anzunehmen vorschlug. Diese wohl begründete Vermuthung ist nun von Prof. Willkomm (*Botanische Zeitung* von H. v. Mohl & de Bary 1. März 1872 S. 130) als völlig richtig constatirt worden. Derselbe bekam nämlich von Prof. Petzhold, der im Frühjahr und Sommer 1870 Turkestan bereist hatte, vollständige Exemplare der betreffenden Stammpflanze von den Localitäten, wo man den Levantischen Wurmsamen für den Handel davon einsammelt, und war er dadurch in den Stand gesetzt, dieselbe nicht allein botanisch zu studiren und sie dabei als eine neue *Artemisia*-Art anzuerkennen, für die er den von Berg vorgeschlagenen Namen *Artemisia Cina* beibehält, sondern auch die unvollkommen entwickelten Blütenköpfchen mit denen des wahren Levantischen Wurmsamens im Handel genau zu vergleichen und sie damit als vollkommen übereinstimmend zu erkennen. Willkomm gibt nun folgende botanische Beschreibung dieser neuen *Artemisia Cina*:

„Suffruticosa, caudice crasso tortuosa, caulibus multis basi lignosis, 3—5 Decim. longis, basi foliatis, inde a medio ramulos permultos floriferos erectopatulus paniculam scopaeformem formantes edentibus; foliis basilari-bus inferioribusque longe petiolatis bipinnatisectis arachnoideo-villosulis, mediis pinnatisectis floralibusque integris glaberrimis, segmentis omnium linearibus obtusis cartilagineo-mucronulatis, crassiusculis, margine revolutis et nervo medio crasso instructis; foliis basilari-bus inferioribusque turionibus foliosis incano-tomentosis, superioribus foliorum fasciculos glabros ex axilla edentibus; calathiiis numerosis secus ramulos laxè spicato-glomeratis vel simpliciter spicatis, sessilibus erectis, versus anthesin 3 Millim. longis oblongis, squamis glaberrimis circiter 12 oblongo-linearibus obtusissimis valde concavis laxè imbricatis, late scarioso-marginatis, dorso vitta viridi in utraque pagina densissime glanduloso-papillosa notatis; floribus 3—6 in squamarum summorum axilla sessilibus per paria dispositis, ovario obovato vix quartam corollae obconicae partem longitudine aequante, den-

tibus corollae obtusis triangularibus tubo quadriple brevioribus extus papillis resinosis crebris obsitis.“

Diese neue *Artemisia Cina* wächst in Asien zwischen dem Aralsee und dem Balkaschsee, und werden grosse Massen des davon eingesammelten Wurmsamens in Turkestan angebracht, um sie hier in Säcke zu verpacken und auf die grosse Messe zu Nischnei-Nowgorod zu exportiren. Wahrscheinlich kommt dieselbe aber auch noch in anderen Theilen von Turkestan, namentlich in dessen östlichem, ehemals zum chinesischen Reiche gehörigen Theile vor.

#### Lobeliaceae. Lobeliaceen.

*Lobelia inflata*. Das von Bastick (Jahresb. für 1851 S. 43) und von Procter ziemlich gleichzeitig und unabhängig von einander entdeckte höchst giftige *Lobelin* ist von Richardson (American Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 293) aus den besonders giftigen Samen (Jahresb. für 1852 S. 38) dargestellt und beschrieben worden:

Von fein gepulverten Samen wurden 4 Unzen mit durch Essigsäure angesäuertem Alkohol extrahirt, der Auszug bis zur Syrup-Consistenz verdunstet, dieses Extract mit Magnesia zusammengerieben, das Gemisch nun allmählig und unter stetem Reiben mit 4 Unzen Wasser verdünnt, dann einige Stunden lang unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen, nun filtrirt, das Filtrum mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat 3 Mal nach einander, jedesmal mehrere Stunden lang mit Aether schüttelnd ausgezogen und die Aether-Auszüge freiwillig verdunstet gelassen, wobei das Lobelin daraus zurückblieb.

Das Lobelin ist ein blassgelbes ölförmiges Liquidum, riecht ein wenig aromatisch, ist specifisch leichter als Wasser, es schwimmt daher auf demselben und löst sich dann völlig darin auf. Es schmeckt äusserst scharf, reagirt alkalisch, neutralisirt Säuren und bildet damit krystallisirbare Salze, ausgenommen das essigsaure Lobelin, welches das am leichtesten lösliche Salz dieser Base ist. Auch die übrigen Salze sind in Wasser sehr, in Alkohol weniger und in Aether nur spärlich löslich, während das Lobelin für sich am leichtesten in Aether und am wenigsten in Wasser löslich ist.

Das Ausziehen des Lobelins aus seiner Lösung in Wasser durch Schütteln mit Aether erfolgt nicht vollständig und ist überhaupt auch nur schwierig zu bewirken.

Die Lösung in Wasser wird durch Kalium-Quecksilberjodid gelblich weiss gefällt, der Niederschlag ist *Lobelin-Quecksilberjodid*, welches sich in Alkohol löst, und nach dem Ausfällen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff enthält das Filtrat jodwasserstoffsäures Lobelin, dessen Lösung eine schön rothbraune Farbe besitzt, aber darum doch kein freies Jod enthält. Verdunstet man die Lösung zur Trockne, so gibt der Rückstand mit Wasser eine hellgelbe Lösung, und versetzt man diese mit salpetersaurem

Silberoxyd, so schlägt sich Jodsilber nieder und das Filtrat davon gibt beim Verdunsten *salpetersaures Lobelin* in gelblichen durchsichtigen körnigen Krystallen, welche den charakteristischen scharfen Geschmack des Lobelins besitzen, an der Luft zerfliessen und sich dabei dunkler färben sollen.

Eine interessante und wichtig zu beachtende Eigenschaft des Lobelins besteht endlich darin, dass es sich sowohl für sich als auch in der Pflanze bei  $+100^{\circ}$  so zersetzt, dass es seinen scharfen Geschmack verliert und verschiedene seiner anderen Eigenschaften sehr verändert, während es in Verbindung mit starken Säuren diese Veränderung nicht erfährt.

Kocht man daher die Lösung des Lobelins in Wasser, so zeigt sie sehr bald nicht mehr den scharfen Geschmack, und es scheidet sich dabei ein weisser Körper ab, der nach dem Abgiessen der Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt.

Setzt man das Lobelin 4 Tage der Erhitzung aus, so hat es sich in eine dunkle harzartige Masse verwandelt, welche sich nur wenig mehr in Wasser löst, dagegen leicht in Alkohol und Aether, und auf welche Salpetersäure und Schwefelsäure kalt keine Wirkung ausüben. Wird die dunkle Masse in Wasser gelöst und die Lösung mit ein wenig Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein weisser Körper ab, der beim Erwärmen braun wird.

Wird das Lobelin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erzeugt sich daraus kein Traubenzucker.

#### Labiales. Labiaten.

*Lavandula*. Ueber die grossartige und interessante *Lavendel-*Industrie im District Beddington bei Canterbury in England werden aus dem „Journ. of Applied Science 1872 p. 339“ in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 325“ statistische Mittheilungen gemacht, auf die ich hier hinweisen zu dürfen glaube. Ein etwas kürzerer Auszug darüber ist auch im „American Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 510“ geliefert worden.

#### Convolvulaceae. Convolvulaceen.

*Convolvulus Purga* und *Convolvulus Orizabensis*. Die Knollen dieser beiden exotischen Winden sind von Pocklington (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 1005) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden. Da mir aber diese beiden Drogen aus den zahlreichen Beschreibungen in Pharmacognosien der neuesten Zeit, und insbesondere aus der ausführlichen Bearbeitung von Bernatzick (Jahresb. f. 1864 S. 47) hinreichend gekennzeichnet erscheinen, so glaube ich hier auf Pocklington's sonst sehr verdienstliche Arbeit hinweisen zu dürfen.

*Convolvulus Scammonia*. Die Einfuhr des *Scammoniums* in England hat nach Simmonds (Pharmac. Journ. and Transact. 3

Ser. II, 1006) in den 5 Jahren 1866 bis 1870 nach Pfunden und deren summarischen Werth betragen:

1866	9886	Pfund	=	15479	Pfd.	Sterl.
1867	9341	"	=	13843	"	"
1868	7367	"	=	9403	"	"
1869	5827	"	=	6991	"	"
1870	25592	"	=	30761	"	"

Man hätte kaum vermuthen sollen, dass gerade in England, wo man für diese so ungleichartige Droque ein rationelles Präparat, die *Resina Scammoniae* sogar fabrikmässig darstellt (Jahresb. für 1863 S. 25), noch so viel aus der asiatischen Türkei bezogen wird. Man scheint also daselbst noch einen weit ausgedehnteren Gebrauch davon zu machen als anderswo.

Hieran schliesst Simmonds ferner die Gewinnungsweise des Scammoniums in Kleinasien, wie wir sie aus den Mittheilungen von Maltass & Hanbury (Jahresb. für 1854 S. 32 und 36) und von Fayk Bei (Jahresb. für 1868 S. 67) bereits genügend in Erfahrung gebracht haben, aber auch noch eine kurze Beschreibung der Sorten von Scammonium, welche Fayk Bei auf der Pariser Ausstellung aufgestellt hatte, und zwar nach Originalproben von demselben aus den im vorhin zuletzt citirten Jahresberichte bereits angegebenen 17 verschiedenen kleinasiatischen Provinzen. Wiewohl nun bei einer so veränderlich vorkommenden Droque in einer Beschreibung derselben eigentlich kein Werth liegt, so will ich doch der Vollständigkeit wegen Simmonds' Angaben darüber referiren. Die Sorte von

a. *Rhodes* bildet flache und sehr zerreibliche Kuchen, welche auf dem Bruch braun und etwas glasig sind und stellenweise graue Flecken zeigen, den Speichel weiss machen, nicht bitter schmecken, sich an der Lichtflamme entzünden lassen und dann von selbst fortbrennen. Sie enthalten nach Fayk Bei 76,95 Procent Harz und weisen im Rückstande sowohl Stärke als auch Kieselerde aus.

b. *Kianguri* stellt kleine, unregelmässige dunkelbraune Bruchstücke von muschligem Bruch vor, macht den Speichel nicht weiss, verbrennt am Lichte ohne Flamme, aber mit schwachem Sprühen, und enthält nach F. B. neben 70,15 Procent Harz sowohl Stärke als auch Kieselerde.

c. *Aleppo* bildet grössere, grauliche, im Innern bräunlich graue Bruchstücke, welche den Speichel nicht weiss machen, sehr fest und auf dem Bruch unregelmässig und matt sind, an einem brennenden Lichte mit schwacher Flamme verbrennen, aber nach dem Entfernen davon verlöschen. Enthält nach F. B. ausser 49 Procent Harz sowohl Stärke und Kieselerde als auch kohlen-saure Salze.

d. *Ismid* hat eine gelblich braune Farbe, ist sehr wenig zerreiblich, in dünnen Splittern durchscheinend, macht den Speichel weiss, verbrennt am Lichte ohne Flamme aber mit dem Geruch nach verbrannten Kartoffeln. Enthält nach F. B. 39,82 Procent

Harz und in dem Rückstande beim Ausziehen mit Alkohol eine grosse Menge von Stärke, Extractivstoffe, kohlensaure Salze und Kieselerde.

e. *Smyrna* bildet unregelmässige, tief braune und sehr zerreibliche Bruchstücke, hat einen unregelmässigen Bruch mit einzelnen Höhlen, macht den Speichel nur wenig weiss, verbrennt nur am Lichte mit Flamme und verlöscht beim Entfernen davon. Enthält nach F. B. 61 Procent Harz und im Rückstande ausser Stärke kohlensaure Salze und Kieselerde.

f. *Sivas-Amassiah* stellt ovale, 18 Centim. lange, 12 Centim. breite und 4—5 Centim. dicke Kuchen vor, deren Substanz compact, auf dem Bruch muschelrig und durch und durch purpurbraun ist, in Splittern matt gelb und halb durchsichtig erscheint. Es macht den Speichel nicht weiss, verbrennt mit Flamme und Blasenwerfen, verlöscht aber beim Entfernen von der Lichtflamme, und entwickelt dabei einen unangenehmen Geruch. Enthält nach F. B. 72 Procent Harz und im Rückstande sowohl Stärke und Kieselerde als auch kohlensaure Salze und Eisenoxyd.

g. *Koniah-Gulnar* besteht aus unregelmässigen, theils graulich braunen und theils dunkelgrauen, auf dem Bruch porösen Bruchstücken, macht den Speichel nicht weiss, verbrennt am Lichte ohne Flamme und verlöscht beim Entfernen davon sofort mit Entwicklung eines unangenehmen Geruchs. Enthält nach F. B. 55 Procent Harz und im Rückstande sowohl Stärke als auch Kieselerde und kohlensaure Salze.

h. *Broussa* bildet aschgraue und auf dem Bruch matte Bruchstücke, verbrennt am Lichte ohne Flamme, macht den Speichel nur sehr wenig weiss und enthält nach F. B. 51 Procent Harz, im Rückstande sowohl Stärke als auch reichlich kohlensaure Salze und nur wenig Kieselerde.

i. *Brussa-Yecaditz* befand sich in einer wohl verlötheten Büchse von Zinn noch als Milchsaft, aber in voller Gährung, so dass er beim Oeffnen der Büchse nach allen Richtungen hervorspradelte. Der Saft war gelblich weiss, färbte sich aber an der Luft dunkel, und liess beim Austrocknen in der Wärme eine unregelmässig gesprungene, schwarzblaue Masse zurück, welche sehr zerreiblich und auf dem Bruch sehr glänzend war, den Speichel weiss machte, aber nicht bitter schmeckte, am Lichte mit Flamme und Sprühen ohne Geruch verbrannte, und nach F. B. 70 Proc. Harz und im Rückstande ausser Stärke vegetabilische Theilchen und kohlensaure Salze enthielt.

k. *Kutahiah* bildete unregelmässige, dunkelgraue, auf dem Bruch matte und poröse Bruchstücke, machte Speichel nicht weiss, war in nicht zu grossen Stücken ziemlich zerreiblich, verbrannte in der Lichtflamme mit unangenehmem Geruch und enthält nach F. B. 47,8 Procent Harz und im Rückstande sowohl Stärke als auch Kieselerde.

l. *Aleppo* bildete unregelmässige, aschgraue, auf dem Bruch matte und poröse Bruchstücke, machte Speichel weiss, verbrannte

ohne Flamme und ohne einem bestimmten Geruch, und enthält nach F. B. 66 Procent Harz, im Rückstande sowohl Stärke als auch Kieselerde.

m. *Angora-Yuzgat* befand sich in einer kleinen Muschel (Cup) als eine sehr compacte Masse, welche mittelst eines Messers nur dünne Schnitte von hellbrauner Farbe gab, den Speichel weiss machte, am Lichte mit Flamme verbrannte und nach F. B. 86 Procent Harz enthielt, im Rückstande vegetabilische Theilchen, kohlensaure Salze, Kieselerde und nur wenig Stärke.

n. *Angora-Kianquiri* bildete unregelmässige, hellbraune, glatt brechende, sehr zerreibliche Bruchstücke, machte den Speichel weiss, verbrannte am Lichte mit Flamme und Sprühen, ohne beim Entfernen von der Lichtflamme zu verlöschen, aber einen widrigen Geruch entwickelnd. Enthielt nach F. B. 46,87 Proc. Harz, im Rückstande sowohl Stärke als auch kohlensaure Salze und Kieselerde.

o. *Guciva* betraf unregelmässige, aussen graue und im Innern schwarzgefleckte graue, sehr zerreibliche Bruchstücke, machte den Speichel weiss, verbrannte am Lichte mit Flamme und Sprühen, verlöschte aber beim Entfernen von der Lichtflamme. Enthält nach F. B. 48,36 Procent Harz, im Rückstande dagegen Stärke und Kieselerde.

p. *Berge Libanon* bildete einen plattrunden, 3 Centimeter dicken und 15 Centimeter im Durchmesser haltenden, compacten Kuchen, machte den Speichel weiss, verbrannte ohne Flamme mit widrigem Geruch, und enthält nach F. B. 74,6 Procent Harz, im Rückstande dagegen vegetabilische Theilchen und kohlensaure Salze, aber keine Spur von Stärke.

q. *Koniah-Antalia* bestand aus dunkelgrauen, unregelmässigen, im Innern porösen Bruchstücken, machte den Speichel nicht weiss, verbrannte ohne Flamme aber mit widrigem Geruch, und enthält nach F. B. 54 Proc. Harz, im Rückstande sowohl Stärke als auch Kieselerde und kohlensaure Salze.

r. *Koniah Skilip* bildete unregelmässige, aussen aschgraue, innen schmutzig braune und ziemlich zerreibliche Bruchstücke, machte den Speichel nicht weiss, verbrannte ohne Flamme, und enthält nach F. B. 36,14 Procent Harz, im Rückstande sowohl Stärke als auch Kieselerde.

s. *Houdavendiquiar* befand sich in Muscheln, war auf der Oberfläche blauschwarz, im Innern braun, verbrannte ohne Flamme und Geruch, machte den Speichel weiss, und verhielt sich überhaupt eben so wie die unter i aufgeführte Sorte aus demselben District, woraus Simmonds folgert, dass es nur in der Form davon verschieden sey. Enthält nach F. B. 71 Procent Harz und im Rückstande vegetabilische Theilchen, Stärke und kohlensaure Salze. — Zum Schluss beschreibt Simmonds noch die

*Radix Scammoniae* aus 5 verschiedenen Localitäten, zwar bei Weitem nicht so wissenschaftlich und gründlich, wie Berg (Jahresb. für 1864 S. 53), aber doch in so weit, um daraus zu erfah-

ren, dass diese Wurzel in ähnlicher Weise, wie die Jalapenwurzel, sehr ungleich und selbst so schlecht beschaffen seyn kann, dass wir ohne Berücksichtigung dieses Uebelstandes offenbar besser thäten, das käufliche so höchst ungleiche Scammonium beizubehalten, als aus so verschiedenen Wurzeln vielleicht noch ungleichere Arten von „Resina Scammoniae“ herzustellen. Die oberflächlich gekennzeichneten Wurzelproben waren nämlich hergekommen aus

1. *Bagdad-Himalaya*: die Wurzel war so dick wie ein Handgelenk, gelblichweiss, sehr leicht und an einigen Stellen mit beträchtlichen Hervorragungen versehen. Die Rinde war runzlich, stark gefurcht und sich leicht zu dünnen Schichten lösend. Im Innern zeigen sich holzige Fasern, sonst nur geringe Verschiedenheiten. Die Wurzel schien durch Larven zerstört und unten abgestorben zu seyn. Beim Behandeln von 100 Grammen des Pulvers der Wurzel mit Alkohol wurde kein (?) Resultat erhalten.

2. *Koniah*: die Wurzel war weich, etwa fingerdick, aussen krapproth, innen gelb und porös. Aus 50 Grammen des Pulvers davon wurde mit Alkohol ein Auszug erhalten, der beim Verdunsten einen Rückstand lieferte, welcher fast ganz aus extractiven Materialien bestand, der ziemlich angenehm schmeckte, zu 1 bis 1,5 Grammen purgirend wirkte, aber so hygroskopisch war, dass er in wenigen Stunden flüssig wurde.

3. *Smyrna*: diese Wurzel war lang, gerade, etwa daumendick, aussen hellgrau, innen gelblich, der Kern dicht und alle Poren mit Harz erfüllt. 62 Grammen davon lieferten mit Alkohol 7,22 Grammen einer trocknen harzigen Masse = 11,64 Proc., von der sich 1 bis 1,5 Grammen als ein gutes und mildes Purgans erwiesen.

4. *Angora-Bozouk*: diese Wurzel war aussen krapproth und innen gelblich, cylindrisch, 10 Centimeter lang und 2,5 Centimeter dick. Mit Alkohol lieferte sie 10,3 Procent eines trocknen und purgirend wirkenden Extracts, welches aber so hygroskopisch war, dass es an der Luft syrupförmig wurde.

5. *Alep-Isledé*: die Wurzel war aussen dunkelgrau und innen gelblich, holzig und porös. Mit Alkohol gab sie 10,8 Procent eines trocknen, purgirend wirkenden, aber sehr hygroskopischen Extracts.

Es ist klar, dass diese Differenzen nicht allein von verschiedenen terrestrischen und klimatischen Verhältnissen, sondern insbesondere auch von der ungleichen Entwicklungsstufe der mehrjährigen Wurzel abhängig sind, und dass diese Verhältnisse eben so wie bei der Jalapenwurzel richtig gewürdigt werden müssen, wenn man daraus die Resina Scammoniae als ein constantes und wirksames Surrogat für Scammonium erzielen will.

Simmonds sucht aus der angeführten Verschiedenheit der Wurzel ganz richtig auch die ungleiche Beschaffenheit des in Kleinasien daraus für den Handel bereiteten Scammoniums zu erklären (natürlich nur in so weit, als dasselbe nicht mit anderen

Substanzen verfälscht wurde), und er findet es für die Gewinnung des Scammoniums am zweckmässigsten, dass man ausgewachsene und gesunde Wurzeln wählt, dieselben frisch zerquetscht, den Milchsaft auspresst und eintrocknen lässt, wodurch 2 Männer in 2 Tagen mehr von einem guten Präparat produciren würden, als in 8 Tagen nach der alten Methode.

Die Wurzel von *Convolvulus Scammonia* ist übrigens kürzlich auch von Pocklington (*Pharmac. Journ. and Transact.* 3 Ser. III, 81) mikroskopisch studirt und beschrieben worden, worauf ich hier aber wegen der von Berg bereits 1864 referirten Charakteristik hinweisen zu dürfen glaube.

#### Solaneae. Solaneen.

*Nicotiana Tabacum* etc. Die bisher zu einer quantitativen Bestimmung des Gehalts an

*Nicotin* in den Tabacksblättern von Schlösing, Ortigosa, Barral, Lenoble, Wittstein und Brandl (*Jahresb. für* 1847, 1852, 1862, 1864) befolgten Methoden erscheinen nach einer Beurtheilung von Zenoffsky (*Pharmac. Zeitschrift für Russland* XI, 81) vielmehr wie ungleich practische Bereitungsweisen des Nicotins, als wie genaue Bestimmungsweisen des wirklichen Gehalts an Nicotin, indem sie der Löslichkeit, Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit desselben nicht mehr die gegenwärtig befriedigende Rechnung tragen, und wird nur die von Wittstein noch als die beste darunter bezeichnet.

Mögen, kann man hier sagen, die von den genannten Chemikern angewandten Methoden den wirklichen Gehalt an Nicotin immerhin mehr oder weniger unvollkommen herausgestellt haben, so kann aus den Resultaten derselben doch wohl schon sicher gefolgert werden, dass nur wenige Gewächse in ihren wesentlichen Bestandtheilen so erheblich variiren, wie der Taback je nach Standort etc. in seinem Gehalt an Nicotin, dass mithin von einem constanten oder nur wenig variirenden Gehalt an Nicotin im Taback eigentlich keine Rede seyn kann, und ein ermittelter Gehalt nur für die angewandte Probe gültig ist. Es handelte sich daher nicht mehr um eine vortheilhafte und practische Bereitung des Nicotins, sondern um ein leicht und rasch ausführbares Verfahren, um den wirklichen Gehalt an Nicotin in einer vorliegenden Tabacksprobe völlig und sicher zu erfahren. Ein solches Verfahren zu ermitteln hatte sich Zenoffsky zur Aufgabe gestellt, und hat er es in der maassanalytischen Bestimmung mittelst der  $\frac{1}{10}$  normalen Kalium-Quecksilberjodid-Lösung von Mayer (*Jahresb. für* 1863 S. 135) gefunden und durch Versuche als einfach und sicher ausführbar erwiesen, wie solches für das Nicotin beim Taback noch nicht geschehen war.

Gleichwie für das Nicotin beim Taback hat Zenoffsky die maassanalytische Bestimmung mittelst der Mayer'schen Lösung auch für das Emetin bei der *Ipecacuanha* und für das Aconitin



bei Aconitum-Arten sicher anwendbar befunden und einfach praktisch ausführbar gemacht, wie weiter unten bei diesen Vegetabilien ausführlich erörtert worden ist, während er diese Bestimmungsweise nicht auch für das Coniin anwendbar fand. Seine Arbeit über die genannten 4 Vegetabilien war durch eine Preisaufgabe von der med. Facultät zu Dorpat hervorgerufen worden, und ist sie auch mit der silbernen Suworow-Medaille gekrönt worden.

Da ich diese Bestimmungsweise in allen Beziehungen bei der Ipecacuanha und bei Aconitum ganz ausführlich besprochen, auch die Vorschrift zu der Mayer'schen  $\frac{1}{10}$  normalen Quecksilberjodidlösung hinzugefügt habe, so führe ich darauf hinweisend hier nur vor, was speciell die Bestimmung des Nicotins in Tabacksblättern anbetrifft.

Zunächst war es mithin auch hier erforderlich, die Fällbarkeit des Nicotins durch Mayer's Lösung und die Zusammensetzung der gefällten Verbindung zu ermitteln, um dadurch nicht allein die Brauchbarkeit des Verfahrens festzustellen, sondern auch dadurch eine sichere Basis zur Berechnung des Nicotins zu gewinnen.

Bei 5 Versuchen, wo Zenoffsky kleine Mengen, z. B. 0,103 Grammen, reines Nicotin in schwefelsäurehaltigem Wasser auflöste, die Lösung dann titirend mit der Mayer'schen Lösung ausfällte und nach den davon verbrauchten C.C. das Nicotin berechnete, bekam er die angewandte Menge so nahe wieder, dass diese Bestimmungsweise als völlig genügend angesehen werden kann.

Um die Zusammensetzung des Nicotin-Quecksilberjodid zu erfahren, bereitete er eine Portion davon und bestimmte darin den Gehalt an Quecksilber, um danach mit Hinzulegen von 2J das Atomgewicht für das Nicotin zu berechnen, und die hierbei erhaltenen Resultate bestätigten sehr nahe die nach den Analysen von Bödeker, Raewsky und Ortigosa für das Nicotin aufgestellte Formel  $= \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{N}$  mit dem Atomgewicht  $= 1013,62$ , woraus folgt, dass jeder C.C. der Mayer'schen Lösung 0,00405 Grammen Nicotin ausfällt.

Nach diesen Grundlagen bestimmte Zenoffsky den Gehalt in einem durch seine grosse Stärke und Billigkeit beim russischen Volk sehr beliebten und 28,8 Procent Wasser enthaltenden Taback 8 Mal nacheinander und zwar 4 Mal in einem Auszuge des Tabacks, welcher durch 24stündiges Digeriren von 15 Grammen der zerschnittenen Blätter mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und so viel Wasser bereitet worden war, dass das Volum der Mischung 150 C.C. ausmachte, und 4 Mal in einem Auszuge, der in gleicher Weise mit Alkohol (anstatt Wasser) dargestellt war. In dem letzteren Falle wurden die von dem Auszuge abgemessenen C.C. vor der titirenden Ausfällung erst durch Verdunsten von Alkohol befreit.

Die Versuche ergaben nun den Gehalt an Nicotin in Procenten für die Tabacksblätter aus dem

Wasserauszüge zu		Alkoholauszüge zu	
5,75	5,686	5,913	5,7519
5,653	5,508	5,670	5,7186,

welche Resultate so übereinstimmen, wie man solches nur erwarten kann, wiewohl die Auszüge mit Alkohol meist eine geringe Menge mehr ergeben haben, und empfiehlt daher Zenoffsky auch, in der Praxis stets den Alkoholauszug dazu herzustellen.

Merkwürdig ist es, dass das Kalium-Quecksilberjodid nicht zur Bestimmung des analogen Coniins angewandt werden kann, wie bei „Conium maculatum“ weiter unten erörtert werden wird.

*Atropa Belladonna.* Die *Belladonnawurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 103) mikroskopisch studirt und beschrieben worden:

Ein *Mark* wird in dieser Wurzel durch ein aus grubigen Gefässen und holzigen Zellen bestehendes Gefässbündel ersetzt. Die Holzzone besitzt keine der gewöhnlichen charakteristischen Attribute holziger Zonen, mit Ausnahme von wenig zahlreichen und unregelmässig vertheilten Gefässbündeln. Die Zellen sind parenchymatische und nur am äusseren Rande halb-prosenchymatische. Die Vertheilung der Gefässbündel ist unregelmässig und ihre Haupt-Vereinigung findet am äusseren Rande der Zone statt, wo sie zu elliptischen Gestalten regelmässiger vorkommen und einen unterbrochenen Ring bilden. Auf diese Weise besitzt die holzige Zone theilweise die Charaktere eines gewöhnlichen Marks. Die Zellen, woraus sie hauptsächlich zusammengesetzt ist, sind modificirt cylindrisch und etwas kegelförmig oder schief endigend, sehr dünnwandig, aber in der Nähe der Rindenschicht schwach verdickt; beim Trocknen verändern sie ihre Form sehr und nehmen sie dann nach dem Quellen in Wasser ihre ursprüngliche Gestalt nicht wieder an. Die das Gefässsystem umgebenden Holzzellen sind nicht grubig, aber mit einer centralen Höhle versehen. Die Gefässe sind grubig durch kleine ovale Grübchen, dünnwandig, aber nicht septirt, undurchlöchert, ohne Spiralfasern etc. Die grossen Zellen der holzigen Zone und die Zellen der Corticalschichten enthalten geringe oder mittlere und selten grosse Mengen von Stärkekörnern, welche ausserordentlich in der Form und nur wenig in der Grösse variiren, einen gefurchten Hilus, aber keine Centralhöhle ausweisen. In gewissen Zellen erscheinen sehr viele Körner mit Verlust ihrer ursprünglichen modificirten Form zu einem grossen zusammengesetzten Korn mit einander verwachsen, was aber wahrscheinlich einem Zusammenkleben der Körner mit dem Protoplasma beizumessen seyn dürfte, weil sie in warmem Wasser sofort von einander fallen, und auch sonst nicht das Characteristische von verwachsenen Stärkekörnern darbieten. Im polarisirten Lichte zeigen alle Stärkekörner bestimmt ein Kreuz, dessen Form nach der der Körner variirt.

Die Zellen der Corticalschichten sind am Rande der holzigen Zone denen in dieser sehr ähnlich. Die mittleren Corticalschicht-

ten sind aus weit grösseren, elliptischen, zuweilen länglichen und kantigen, dünnwandigen Zellen zusammengesetzt. Die äusseren Schichten davon besitzen den gewöhnlichen Typus. Die Bastzellen sind nicht häufig, auf dem Querschnitt oval und mit einer centralen Höhle versehen.

Ueber den Gehalt an Atropin und die Vertheilung desselben in den Blättern und in der Wurzel der Belladonnapflanze hat ferner Lefort (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XV, 265—271 u. 337—342) eine Reihe sehr verdienstlicher Versuche ausgeführt.

Die Bestimmung des Gehalts an Atropin sowohl in den Blättern als auch in der Wurzel der Belladonna geschah auf die Weise, dass Lefort diese Theile nach dem gewöhnlichen Trocknen zu einem unfehlbaren Pulver zerstiess und zerrieb, dann 100 Grammen davon bei  $+100^{\circ}$  völlig austrocknete und 4 Mal nach einander oder bis zur völligen Erschöpfung mit 86procentigem Alkohol bei  $+25-30^{\circ}$  digerirend auszog, von den vereinigten und filtrirten Auszügen den Alkohol abdestillirte, aus dem Rückstande auf einem Wasserbade die letzten Spuren von Alkohol austrieb, denselben dann in so viel Wasser löste, dass die Flüssigkeit auch nach dem Filtriren im Volum 50 Cub. Centimeter betrug, und diese Flüssigkeit nun mit einer Chlorkalium enthaltenden Lösung von Kalium-Quecksilberjodid, bereitet durch Auflösen von 4,5 Grammen Quecksilberchlorid und 16,25 Grammen Jodkalium in 50 Grammen reinem Wasser (Jahresb. für 1863 S. 135), völlig ausfällte.

Hierbei wird das Atropin vollständig in Gestalt von Atropin-Quecksilberjodid  $= C^{34}H^{46}NO^6 + HJ + 2HgJ$  ausgeschieden, und enthält demnach dieses Doppeljodid 33,25 Procent Atropin. Nach der vollständigen Ausfällung mit einem kleinen Ueberschuss des Fällungsmittels wird dasselbe auf einem tarirten Filtrum gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, zuletzt bei  $+100^{\circ}$  bis es nichts mehr an Gewicht verliert, wieder gewogen, das Gewicht des Filtrums abgezogen und das Gewicht des Doppeljodids nach obiger Grundlage auf Atropin berechnet.

Dieses Doppeljodid schmilzt beim Erhitzen und erstarrt dann zu einer harten, braunen und durchsichtigen Masse, ist luftbeständig, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, und hat Lefort dadurch gewiss das beste Verfahren zur Bestimmung des Atropins gewählt, um den wahren Gehalt desselben zu erfahren, wie er durch keine Isolirungsweise gefunden werden kann, indem hierbei durch Zersetzung, Mutterlaugen und Waschwasser erhebliche und je nach dem Verfahren sehr veränderliche Mengen von Atropin sich der Bestimmung entziehen (vergl. den Art. „Cephaelis Ipecacuanha“ in diesem Bericht).

Zur Lösung der zweiten Frage bestimmte Lefort nun in dieser Weise zuerst den Gehalt an Atropin in den

*Belladonnablättern* und zwar 4 Mal von im *Mai* gesammelten (a), 4 Mal von im *August* gesammelten (b), 2 Mal von im

*Juli* gesammelten (c) und 2 Mal von *cultivirten* Pflanzen im Juli (d) und bekam in Procenten

	(a)	(b)	(c)	(d)
Atropin	0,418	0,457	0,459	0,470
	0,405	0,443	0,477	0,485
	0,421	0,467		
	0,392	0,482		

Man sieht also, dass das Bestimmungs-Verfahren bei Wiederholungen mit einerlei Material sehr nahe übereinstimmende Resultate gewährt, und aus denselben zieht Lefort die folgenden Schlüsse:

1. Die Belladonnablätter enthalten vor dem Blühen nur wenig weniger Atropin als nach dem Blühen.

2. Das Einsammeln der Belladonnablätter muss daher nach dem Blühen aber vor der Fruchtreife geschehen.

3. Die Blätter der wildwachsenden und der cultivirten Belladonnapflanze enthalten auf gleicher Stufe ihrer Entwicklung gleiche Mengen von Atropin.

In ganz ähnlicher Weise bestimmte Lefort hierauf den Gehalt an Atropin in der

*Belladonnawurzel* und zwar 2 Mal in 2 bis 3 Jahre alten Wurzeln (a), 2 Mal in 7 bis 8 Jahren alten Wurzeln (b) und 1 Mal in Wurzeln aus Hessen-Darmstadt (c) und bekam nach Procenten:

	(a)	(b)	(c)
Atropin	0,4718	0,2541	0,492
	0,4886	0,3128	

Im Vergleich dieser Resultate mit denen der Blätter stellt Lefort nun die folgenden Schlüsse auf:

1. Die Belladonnawurzel ist um so ärmer an Atropin, von je älteren Pflanzen sie gesammelt wird.

2. Bei einem gleichen Alter ist die Belladonnawurzel von Pflanzen in Frankreich eben so reich an Atropin, wie in deutschen Ländern.

3. Ist die Belladonnawurzel wegen ihres Alters auch einmal reicher an Atropin, wie die Blätter, so ist sie doch ungleich veränderlicher in ihrem Gehalt an demselben, was bei der medicinischen Anwendung der Belladonna in Substanz (Pulver, Extract etc.) sehr wohl zu berücksichtigen ist.

Aus Lefort's Versuchen folgt aber auch, dass Belladonnawurzel und Belladonnablätter, wenn beide zu der im Vorhergehenden angedeuteten günstigsten Zeit eingesammelt wurden, und wenn man sie *getrocknet* hat, in ihrem Gehalt an Atropin nicht sehr verschieden sind, darin aber sehr in frischem Zustande abweichen, weil die Blätter relativ weit mehr Vegetationswasser einschliessen, als die Wurzel, und dass man diese Wurzel jedenfalls von höchstens 2 bis 3 Jahr alten Pflanzen wählen muss.

Der Grund, dass die ältere Belladonnawurzel weniger Atropin enthält, besteht nach Lefort darin, dass das Atropin vorzugsweise seinen Sitz in der Rinde der Wurzel hat, und dass in dem

Maasse, wie diese älter wird, ihr Kern im Durchmesser unverhältnissmässig gegen die Rinde zunimmt, so dass nach Lefort bei den frischen Belladonnawurzeln die Rinde von jüngeren Pflanzen um ein Viertel mehr im Gewicht betragen kann als bei denen von älteren.

Dass der Gehalt an Atropin in der Belladonnawurzel zur Zeit der Blüthe der Pflanze doppelt so gross seyn kann, als im Frühjahr und im Herbst, wie uns dieses Schroff (Jahresb. für 1852 S. 45) so schön nachgewiesen hat, und welches für die Einsammlung der Wurzel von ganz besonderer Wichtigkeit ist, scheint Lefort nicht gekannt und berücksichtigt zu haben, wenigstens redet er davon nicht deutlich, indem er nur anführt, dass man in Deutschland und in der Schweiz eine grössere Sorgfalt auf die Einsammlung und Auswahl der Wurzel verwende, wie in Frankreich, und dass die Fabrikanten des Atropins in Frankreich die deutsche und schweizerische Belladonnawurzel für reichhaltiger erklärten und vorzögen. Die wahre Ursache davon scheint aber nur in der nach Schroff gewählten richtigen Einsammlungszeit und in der Wahl von Wurzeln nicht zu alter Pflanzen zu liegen, was leider bisher in Frankreich nicht gehörig berücksichtigt worden zu seyn scheint.

Uebrigens schliessen sich Lefort's Erfahrungen über die Beschaffenheit der Belladonnawurzeln von jüngeren und älteren Pflanzen ergänzend an die von Schroff über die Jahreszeit zur Einsammlung an.

#### Gentianeae. Gentianeen.

*Gentiana lutea.* Die *Enzianswurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 42) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden.

Sie besteht aus 2, auch bei oberflächlicher Anschauung unterscheidbaren, und durch einen ziemlich deutlichen bräunlichgelben Ring getrennten Theilen. Das Gewebe innerhalb des Ringes besteht aus Parenchymzellen und Gefässen, und ausserhalb desselben aus Parenchymzellen, wenigen Holzzellen und den gewöhnlichen Zellen der Rindenschichten. Die Zellen des Centrums variiren in ihrer Grösse und Form sehr; die, welche in einigen Stücken das falsche Mark bilden, sind sehr gross, auf einem Querschnitt wellig erscheinend und dünnwandig; die mit dem Vascular-Gewebe innig gemengten Zellen haben dagegen dickere Wände, sind aber völlig frei von secundären Verdickungsschichten und viel mehr kugelig gestaltet. Die Vertheilung der Gefässe erscheint in unregelmässigen Keilen, deren Basen den bereits erwähnten gelblichbraunen Ring bilden, aber isolirte Gefässe zeigen sich in dem Theil, den man sonst Mark nennen würde. Die Gefässe sind selten von Holzzellen begleitet, die sonst gewöhnlich als Componenten des Vascular-Gewebes vorkommen. Die Gefässe selbst sind sehr interessant, aber es ist etwas schwer, ihnen einen

bezeichnenden Namen zu geben; sie können vielleicht als Uebergänge angesehen werden von den gewöhnlichen gut bezeichneten grubigen Gefässen zu den Spiralgefässen, aber wahre Spiralgefässe waren nicht zu bemerken. Die Reticulationen sind complicirt durch eine plötzliche Unterbrechung und den Beginn einer ganz neuen verschiedenen Form in einiger Entfernung. Die Original-Membran zwischen den Verdickungsschichten der grösseren Zellen ist sehr dünn und zerbrechlich, und würde, wenn nicht grosse Sorgfalt auf die Herstellung des Schnitts verwandt wird, den Schluss veranlassen, dass nicht allein wahre Spiralgefässe vorhanden, sondern dieselben auch sehr zahlreich seyen, aber sie scheint nicht immer so resorbt zu werden, um perforirte Gefässe zu bilden. Die verlängerten Parenchymzellen (zuweilen holzige Fasern), welche die nicht gewöhnlichen Milchsaft-führenden Gefässe begleiten, und welche mit den Gefässen das Vascular-System dieser Wurzel bilden, sind gewöhnlich bräunlichgelb gefärbt, und treten diesen Farbstoff leicht an siedendes Wasser ab. Die Zellen enthalten *Stärkekörner* von wenig verschiedener Gestalt und Grösse, gewöhnlich sind dieselben rund, klein und mit einem undeutlichen Hilum versehen, aber nicht charakteristisch genug, um weiter beschrieben werden zu müssen (andere Beobachter stellen Stärke in der Enzianswurzel *ganz* in Abrede, W.). Die an den innersten Schichten belegenen Corticalschichten bestehen aus vielkantigen parenchymatösen Zellen mit dicken Wänden, die nicht fest aneinander haften, und mit häufigen kleinen Interzellularräumen. Der Rinde näher sind diese Zellen kleiner, dünnwandiger und werden mehr schlangenförmig, bis sie unmittelbar die Subcuticular-Schichten erreichen, wo sich ihre Gestalt dem normalen cubischen Typus nähert, der inzwischen nur in der Schicht vorkommt, welche unter den sehr stark gefärbten Zellen der Oberhaut liegt. Die äussersten Zellen sind schwer zu schildern, und sie unterscheiden sich in keiner Weise vom gewöhnlichen Typus.

#### Asclepiadeae. Asclepiadeen.

*Hemidesmus indicus*. Die Wurzel dieser Asclepiadee (*Ostindische Sarsaparill* und *Nannarywurzel* genannt) ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 62) mikroskopisch studirt und characterisirt worden, worauf ich hier um so mehr hinweisen zu dürfen glaube, als sie bereits von Walpers (Jahresb. für 1854 S. 37—38) völlig genügend beschrieben worden ist, und sie bisher kein anderes Interesse erreicht hat, als dass sie wahren Sarsaparillwurzeln untergeschoben werden könnte.

*Gonolobus Cundurango* hat Triana (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. V, 345 und Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 861) die Pflanze genannt, in der er den Ursprung der Drogue auffand, welche seit dem Beginn des Jahres 1871 unter dem Namen *Cundurango* und *Condurango* als ein vorgebliches Specificum

gegen Krebs etc. überall grosse Aufmerksamkeit erregte, und über die schon im vorigen Jahresberichte S. 158 verschiedene Nachrichten mitgetheilt wurden, an die sich, ausser der von Triana, nunmehr schon noch mehrere andere wichtige Aufklärungen anreihen, so namentlich von Dr. Schroff (der im „Wiener ärztlichen Vereine“ am 29. Novbr. 1871 einen Vortrag gehalten hat, worin er alle darüber bis dahin erschienen Nachrichten zusammenstellte, und welcher dann auch in der „Medicinisch-chirurgischen Rundschau von 1871 und 1872“ abgedruckt worden ist), ferner von Keene (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 405), Buyon und Destrüge (das. p. 665), Robbins (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 500), Maisch (das. p. 568), Campbell (das. II, 102), Vogl (Zeitschr. d. allgem. Oesterr. Apothekervereins X, 109), Uloth (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXVII, 65) und Vulpus (das. S. 193 und 257) etc.

In *geschichtlicher* Beziehung möge zuvörderst erwähnt werden, dass man erst vor wenig Jahren in Equador auf die Heilkraft der Cundurango durch eine Indianerin in Loxa aufmerksam wurde, welche ihren an einem innerlichen Krebs sehr leidenden Mann durch Vergiftung von seinem Leiden zu erlösen versuchte und ihm zu diesem Zweck, da sie die für giftig gehaltenen Früchte der Cundurango-Pflanze nicht bekommen konnte, eine Abkochung vom Stamm und Aesten derselben verschlucken liess, wodurch derselbe nun aber nicht starb, sondern völlig von seinem Krebsleiden befreit wurde. Dieser Fall konnte nicht unbekannt bleiben, und als er 1863 zur Kenntniss der dortigen Aerzte, namentlich Eguiguren, Caesares, Morales etc., gekommen war, wandten dieselben die Cundurango gegen Krebs, Syphilis etc. angeblich mit solchen Erfolgen an, dass der Präsident der Republik Equador Gabriel-Garcia Moreno, als er Kunde davon bekam, zu glauben veranlasst wurde, dass in der Cundurango ein ähnlicher Epoche machender Schatz, wie einst die China, in seiner Republik aufgefunden worden sey, der nicht allein entsprechend für dieselbe verwerthet, sondern auch anderen Ländern für die Heilung der genannten Krankheiten zur Disposition gestellt werden müsse, wozu er es als geboten erachtete, befreundete Regierungen, namentlich die in Nordamerika und England, auf diplomatischen Wegen sogleich von jenen Erfolgen in Kenntniss zu setzen und denselben zugleich auch ganz uneigennützig kleinere Portionen von der Cundurango für botanische, chemische und medicinische Prüfungen zuzustellen. Einen solchen Ursprung hatte die Portion von der Cundurango, welche Flores (Jahresb. f. 1871 S. 159) zugesandt bekam, und welche nicht allein von Antisell zu seiner Beschreibung und Analyse, sondern auch von Dr. Bliss zu medicinischen Zwecken (gegen Krebs, Syphilis, Scropheln, Geschwüre etc.) verwandt wurde, wobei der letztere sehr bald zu der Ueberzeugung gekommen zu seyn proclamirte, dass die Cundurango für die genannten Uebel ein eben so unfehlbares Heilmittel sey, wie China für Fieber. Nach dem aber, was ich wei-

ter unten angeben werde, scheint diese Lobrede nur von einer unwürdigen lukrativen Speculation dictirt worden zu sein, indem er sich gleichzeitig mit Keene zu einer neuen Firma (Bliss, Keene et C., importers and manufactures of the fluid Extrat of Cundurango and other South american remedies) vereinigte, welche in New-York, Cedar-Street No. 60, ein Laboratorium für die Bereitung des „Fluid-Extract“ etablirte, während Keene sofort eine Reise nach Equador unternahm, um Material für die Bearbeitung zu acquiriren, der dann auch mit 75 Ballen Cundurango-Rinde zurückkam. Von dem „Fluid-Extract“ genannten Präparat wird weiter unten noch ein Mehreres vorkommen. Hier ist nur noch hervorzuheben, dass unter dem Namen „Cundurango“, wenn davon als Mittel gegen Krebs etc. gesprochen wird, ausschliesslich nur die *Rinde* des genannten südamerikanischen Gewächses zu verstehen ist, und dass etwaige Heilkräfte der übrigen Theile desselben erst noch erprobt werden müssen.

Bis auf Triana glückte es nicht, das die wahre Cundurango liefernde Gewächs botanisch sicher zu bestimmen. Buyon vermuthete darin, wie im vorigen Jahresberichte mitgetheilt wurde, sogar eine Synantheree, nämlich die *Mikania Guaco*, und Andere eine *Matos* genannte Aristolochiee. Bliss hat ihm ohne alle Motive und nur aus Courtoisie für die Republik Equador und ihrem oben schon genannten Präsidenten den Namen *Equatoria Garciana* beigelegt. Aber Robbins, Keene und Destruge wiesen schon entschieden nach, dass dasselbe nur den Asclepiadeen angehören könne, ohne jedoch darüber ins Klare zu kommen, ob es eine bereits bekannte oder neue Pflanze sey, worüber nun Triana endgültig entschieden hat. Derselbe fand sich zu dieser Ermittlung ganz besonders aufgefordert, weil er ein geborener Columbier ist und als Botaniker die Flora von Neugranada an Ort und Stelle studirt hatte. Zunächst hatte derselbe bei seiner Anwesenheit in England einige Stengelstücke von der Cundurango-Pflanze zu untersuchen Gelegenheit, welche der Englischen Regierung zugesandt und von dieser wiederum der Sammlung des botanischen Gartens zu Kew zugewiesen worden waren. Da er aber die sie betreffende Stammpflanze selbst nie in ihrer Heimath gesehen hatte, so vermochte er dieselbe nach den Stengelstücken nicht botanisch zu bestimmen. Nachher bekam er Stengel, Blätter und Früchte zur Bestimmung vorgelegt, welche von einer fraglichen Pflanze in Neugranada gewonnen und unter dem Namen „Cundurango“ nach Frankreich gekommen waren, die er aber sogleich als Theile von der der Cundurango-Pflanze sehr ähnlichen und gleichwie diese den Gonolobeen angehörigen *Macrocepis Trianae* Decaisne erkannte, welche Pflanze er selbst in der heissen Region des Magdalena gefunden und gesammelt hatte (ein schöner Beleg, dass nicht alles, was aus Südamerika als Cundurango herkommt, das richtige Mittel ist). Als er dann aber die genaue botanische Beschreibung, welche Fuentes von der wahren Cundurango-Pflanze an ihren Standörtern in Equador nach der Natur



entworfen hatte, zu Rathe zog, blieb ihm kein Zweifel übrig, dieselbe für eine *Gonolobus*-Art, und zwar nach den Blättern und Früchten von derselben, welche er selbst auf dem Consulat-Bureau in Equador zu untersuchen Gelegenheit gehabt hatte, für eine *neue* zu erklären, die er nun „*Gonolobus Cundurango*“ nennt und folgendermassen botanisch diagnostisirt:

*G. Cundurango*, ramulis sulcatis, petiolis pedunculisque pubescentibus indutis, foliis longiuscule petiolatis cordatis sinu lato cuspidatis supra puberulis, subtus cinereo tomentosissimis mollibus a basi 5-nerviis, folliculis ovato-oblongis ventricosis 4-alatis glabris (vgl. jedoch die weiter unten folgenden Mittheilungen von Rözl und Reichenbach).

Die Gattung „*Gonolobus*“ gehört in die den wahren Asclepiadeen unterstellte Gruppe der *Gonolobeeen* und alle ihre Arten zu Linné's *Pentandria digynia*. Ueber die neue *Gonolobus cundurango* theilt ferner Keene die folgenden ausführlichen naturhistorischen Nachrichten mit, welche er bei seiner Anwesenheit in Equador gesammelt hatte:

Die Pflanze ist ein zwar holziges, aber milchsaftführendes Schlinggewächs (Liane), welches in einer Seehöhe von 4—5000 Fuss in Südamerika an den westlichen Abhängen der Anden von Equador, besonders in den Provinzen Loxa, Calvas und Paltas, bis in Peru hinein einen etwa 4 Fuss hohen Stamm treibt, aus dem sich dann einige starke Aeste entwickeln, welche vorzugsweise an den höchsten Bäumen der Urwälder in Windungen und dicht anliegend bis zur Spitze hinaufklettern oder, wo sie eine solche Stütze nicht antreffen, sich überbiegen und zu einem merkwürdigen Gewirre in- und um-einander verflechten. Die Eingebornen unterscheiden von dieser Liana zwar 2 Varietäten, eine *gelbe* (amarillo) und eine *weisse* (blanco), welche Keene aber nicht anerkennt, weil er beide in ihren botanischen und medicinischen Attributen so völlig übereinstimmend befunden haben will, dass nur das Holz im Stamm und den Aesten bei der ersteren Varietät ein wenig dunkler gelb erscheint, als bei der zweiten Varietät, und weil er diese Abweichung dadurch erklären zu können glaubt, dass die *weisse* Varietät an schattigen und die *gelbe* an nur den directen Sonnenstrahlen ausgesetzten Orten wachse.

Der *Stamm* dieser Liane hat gewöhnlich 1 bis 3, zuweilen auch einmal 5 Zoll im Durchmesser, ist in frischem Zustande sehr biegsam, aber nach dem Trocknen brüchig. Die mit den medicinischen Wirkungen vorzugsweise begabte Rinde ist auf der Oberfläche grünlich grau, mit zahlreichen kleinen Korkwarzen versehen, im Innern etwas faserig, entlässt im frischen Zustande aus einem Durchschnitt reichlich einen schleimigen Milchsaft, und nach dem Trocknen erkennt man auf dem Schnitte deutlich kleine gelbliche Punkte; die Rinde riecht ferner balsamisch und schmeckt eigenthümlich und bestimmt aromatisch bitter. Die *Blätter* sind bis zu 6 Zoll lang, bis zu 5 Zoll breit, gegenständig, einfach, ganzrandig, herzförmig, fein gespitzt und dunkelgrün. Die *Blu-*

men sind verhältnissmässig klein, in Dolden (?) stehend, in der Knospe klappig, mit 5 Kelchblättern, 5 Blumenblättern und 5 kurzen Staubgefässen, deren Pollen körnige Massen bildet. Der *Fruchtknoten* ist zweifächerig. Die Frucht besteht aus 2 aufspringenden, an der Basis und an der Spitze verwachsenen, auf der Innenseite abgeplatteten und bis 5 Zoll langen Balgkapseln, welche zahlreiche dunkelbraune, abgeplattete und mit einem langen Haarbüschel gekrönte *Samen* einschliessen.

Nach Keene, Triana etc. wird die in Rede stehende Gonolobee in der Quichua-Sprache *Cundur-angu* und *Cundur-ango* genannt, in welchen Namen das „angu“ und „ango“ eine *Liane* und „Cundur“ den *Andengeier* (*Condor* im Französischen und *Vultur gryphus* in der Ornithologie — bekanntlich der grösste unter den fliegenden Vögeln) bedeutet, weil dieser Geier, wenn er von einer giftigen Schlange gebissen ist, zu seiner Rettung die Blätter dieser Liane verschluckt. Aus diesem Grunde muss auch die neue Droge nicht mehr Condurango, sondern *Cundurango* genannt werden. Nach Robbins wird die neue Liane von Spaniern *Mala perro* (Hundstödter) genannt. — Wissenschaftlich würde danach die unter dem Namen Cundurango nur allein gebräuchliche Rinde

*Cortex Gonolobi Cundurangi* genannt werden müssen. Nach Keene's Angaben scheint die echte Cundurango-Pflanze nicht sehr häufig vorzukommen, sowie auch die Einsammlung der Rinde davon und namentlich deren Transport über die Gebirge grosse Schwierigkeiten zu involviren. Wäre dies richtig, so würde die Rinde niemals einen sehr billigen Preis erhalten können. Man kann sie jedoch gegenwärtig aus dem Drogenhandel schon zu 3 Thaler pro Pfund beziehen, woraus erfolgt, dass der anfängliche enorm hohe Preis (wie es bei allen neuen Mitteln zu geschehen pflegt) von einzelnen in Besitz der Rinde gelangten Speculanten ganz unverhältnissmässig hinaufgetrieben worden war, indem nach Schroff z. B. ein von Bliss in New-York bezogenes halbes Pfund in Wien mit fast 200 Thalern bezahlt werden musste, jedoch zu einer Zeit, wo durch Keene der oben erwähnte grössere Vorrath noch nicht angekommen war.

Hieran schliesst sich nun aber auch für uns die eben so schwierige wie wichtige Aufgabe, in den Besitz der echten Cundurango, wie sie die ausgezeichneten Wirkungen ausgeübt haben soll, derentwegen sie in allen civilisirten Ländern so grosses Aufsehen gemacht hat, zu gelangen und nur sie medicinisch zu verwenden. Auf diesen Umstand machen sowohl Keene als auch besonders Triana ernstlich und zwar aus dem Grunde aufmerksam, weil allein in Equador über 50 andere, theilweise ebenfalls den Gonolobeen angehörige, darunter auch mehrere milchsafführende und giftige Lianengewächse (*Bejucos*) existirten, von denen einige wohl ähnliche Wirkungen haben könnten, andere aber auch nicht, so dass, wenn dieselben wechselnd untergeschoben und in Gebrauch gezogen würden, die Bedeutung der echten Cundurango

illusorisch werden und selbst ganz verloren gehen müsse, und dass eine solche Unterschiebung wirklich stattfindet, zeigt schon die im Vorhergehenden aufgeführte *Macroscopis Trianae* und die nachher folgende Beschreibung einer falschen Probe von *Uloth*. Aus den von mehreren Aerzten bis zum November 1871 mitgetheilten Erfahrungen glaubt übrigens Schroff schon folgern zu dürfen, dass man die Cundurango als Krebsmittel getrost zu den Todten legen könne. Ob nun dieses so ungünstige Urtheil die wirklich echte Cundurango trifft oder von ihrer unzweckmässigen Anwendung, oder von unrichtigen Drogen begründet wird, vermag Ref. nicht aufzuklären, aber nach denselben könnte jede weitere pharmacognostische Behandlung der Cundurango vielleicht schon als ganz überflüssig erscheinen; allein wäre dieselbe nun auch kein unfehlbares Mittel gegen Krebs, so dürfte damit doch wohl noch nicht gesagt seyn, dass sie sowohl dabei als auch bei den übrigen genannten Uebeln gar keine nützliche Verwendung finden könne, also überhaupt entbehrlich sey, und so lange wie darüber noch nicht allgemein endgültig entschieden worden ist, muss die Pharmacognosie natürlich Alles berücksichtigen, was über die neue Droge zu ihrer genaueren Kunde ermittelt und vorgelegt wird.

Die erwähnte wichtige und schwierige Aufgabe kann selbstverständlich nur durch genaue Beschreibungen der Cundurango, sowie durch richtige Auffassung und Verwendung derselben in der Praxis gelöst werden. Die im Vorhergehenden und im vorigen Jahresberichte bereits mitgetheilten Beschreibungen genügen dazu offenbar noch nicht, und werde ich daher hier mehrere neuere und gründlichere Beschreibungen, welche ganz speciell die Cundurangorinde betreffen, folgen lassen:

a. Schroff beschreibt eine von der Firma „Pfanzer's Nachfolger in Wien erhaltene Cundurangorinde wie folgt. Sie bildet theils rinnenförmige und theils röhrenförmige, verhältnissmässig schwere, 4 bis 8,8 Centim. lange, 2 bis 6 Millim. dicke Rindenstücke, welche völlig geruchlos sind und nur schwach bitter aber nicht aromatisch schmecken. Die Aussenfläche ist *seltener* hell gelblichbraun, mit spärlichen Andeutungen flacher Querrisse ziemlich glatt, mit warzenförmigen Hervorragungen und schwarzen punktförmigen Flechtenansätzen versehen, viel *häufiger* dagegen von einer rauhen, unregelmässigen Längsfurchen und schwache Längsrisse darbietenden braunen Borke gebildet, welche hie und da Reste einer silbergrauen Epidermis trägt. Obwohl nicht spröde, fehlt doch stellenweise die Borke und zeigt darunter die fahlgelbe Rinde blossliegend. Innenfläche längsfaserig, schmutzig röthlichgelb. Bruch an dicken Exemplaren körnig, an dünneren Stücken ziemlich eben und an der Grenze der Mittelrinde lange dünne borstenförmig emporstehende Fasern zeigend, welche von den weiter unten zu erwähnenden daselbst vorkommenden Bündeln von Bastfasern herrühren. Auf dem glatten Querschnitt erscheinen auf gelblichem Grunde in mehr oder we-

niger deutlichen tangentialen Reihen angeordnete rothgelbe Punkte, die unter einem Mikroscope als Gruppen von Steinzellen erscheinen.

Die Aussenrinde wird von einem ziemlich dichten aus tafelförmigen, leeren Zellen mit gebogenen Zwischenwänden bestehenden Kork gebildet. Die Mittellrinde ist schmal, aus 11 bis 17 Reihen sehr enger, tangential gestreckter Zellen gebildet, welche ausser sehr spärlich vorkommender Stärke und einen durch Eisenchlorid sich gelb färbenden Inhalt hauptsächlich oxalsauren Kalk theils in Krystalldrusen, vorherrschend aber in Form rhomboederähnlicher Krystalle enthalten. Die mächtig entwickelte Innenrinde enthält in ihrer ganzen Dicke zahlreiche eingestreute Milchsaftegefässe. In ihrer äusseren Schicht besteht sie ausser grösseren derbwandigen Milchsaftegefässen aus am Querschnitt polyedrischen Zellen, welche theils Krystalldrusen von oxalsaurem Kalk, theils Stärke in sehr kleinen, meist einfachen und seltener zu 2 bis 3 componirten Körnern enthalten. Hie und da finden sich zerstreut sehr ungleich grosse, zum Theil sehr umfangreiche Gruppen von Bastfasern, welche vollkommen verdickt, ziemlich lang und nicht gebogen sind. Weiter nach einwärts zeigt die Innenrinde deutliche Bast- und Markstrahlen; letztere 1 bis 2 Zellen breit und aus stark radial gestreckten Zellen bestehend; erstere sehr breit mit eingestreuten Milchsaftegefässen, in ihren äusseren Parteen in deutlichen tangentialen, undeutlich radialen Reihen stehend, grosse unregelmässige Complexe sehr ansehnlicher Steinzellen mit deutlichen Porengängen, welche theils vollständig verdickt sind, theils ein deutliches Lumen ohne Inhalt zeigen. Der Inhalt der Markstrahlencellen besteht aus Stärke und Krystalldrusen von oxalsaurem Kalk, während die Parenchymzellen der Baststrahlen bloss Stärke von der oben bezeichneten Form enthalten. Die Milchsaftegefässe in der äusseren Schicht der Innenrinde sind derbwandig, in den inneren Parteen dünnwandig, sie stellen lange unverzweigte Röhren dar und enthalten einen bräunlichen Inhalt, in welchem in einer amorphen Masse zuweilen deutliche Körnchen zu sehen sind. Kalilauge löst denselben nicht in der Kälte, macht ihn aber beim Erwärmen aufquellend und durchsichtiger. Kalter Alkohol löst davon sehr wenig, aber Terpenthinöl löst ihn völlig.

b. Vogl beschreibt durch Wiribal in Wien aus London und aus Hamburg bezogene Rindenproben (unter Weglassung der eingeschobenen mikroskopischen Gesichtsfelder) folgendermassen: Sie bestehen aus Röhren und Halbröhren von 2 bis 15 MM. Durchmesser und 1 bis 4 MM. Dicke; die jüngeren Stücke sind mit einem dünnen, weichen, hellbraungrauen, die älteren dagegen mit einem warzig-kleinschuppigen oder dünnblättrigen, fast quadratisch zerklüfteten Kork bedeckt, darunter hellbräunlichgrau, auf der Unterseite hellbraun, grobstreifig und rauh. Die Rinde ist sehr leicht, hat nur 0,10 spec. Gewicht, an jüngeren Stücken weich und in den äusseren Parteen sehr fasrig, an älteren Stücken ziemlich hart und spröde. Geschmack ziemlich intensiv

bitter. Stärkere Stücke sind auf dem Querschnitt grauweiss mit dichtstehenden, schon dem unbewaffneten Auge sichtbaren, zum Theil radial gereihten braungelben Tupfen (Steinzellensträngen), nach aussen begrenzt von einer schmalen schwarzbraunen Zone. Längenschnitt mit eben so gefärbten dicken, zum Theil unterbrochenen Strängen in weisslicher Grundmasse.

Die Aussenrinde ist ein Korkgewebe aus kleinen dünnwandigen Plattenzellen, von denen in den inneren Partien die meisten je einen rhomboederähnlichen Krystall von oxalsaurem Kalk führen. An älteren Rinden ist der Kork geschichtet.

Bei jungen Rinden folgt auf den Kork eine gut entwickelte Mittelrinde als ein ziemlich regelmässiges derbwandiges Parenchym mit vorwaltendem Chlorophyll-Inhalt. An älteren Stücken entspricht der vorhin erwähnten äusseren schwarzbraunen Zone ein ziemlich derbwandiges Gewebe aus am Querschnitt vorwaltend tangential gestreckten Zellen mit zahlreichen eingelagerten Milchsaftgefässen. Die Parenchymzellen führen theils Stärke, theils Krystalldrusen (von 0,04 bis 0,05 MM. Durchmesser) von oxalsaurem Kalk. An der Innengrenze der Mittelrinde findet sich ein Kreis wenig umfangreicher, meist lockerer Bündel von Bastfasern und ein an Milchsaftgefässen reiches, der Mittelrinde ähnliches Gewebe. Die Bastbündel sind am Querschnitt bald rundlich (15 bis 20 Bastfasern enthaltend), bald ganz unregelmässig und dann gewöhnlich sehr locker; hin und wieder kommen auch einzelne Bastfasern in der Nähe der Bündel vor, oder es verschmilzt ein oder das andere Bastbündel mit einem Steinzellenstrang. Die Bastfasern sind sehr lang und dünn (0,017 bis 0,035 MM.), am Querschnitt meist gerundet, polygonal, vollkommen verdickt, mit punktförmigem, gewöhnlich nur von einer oder wenigen scharf gezeichneten Schichtungslinien umgeben.

Einwärts der Bastbündelzone folgt ein Parenchym aus grösseren, am Querschnitt tangential gedehnten Zellen, welche theils Stärke und theils Krystalldrusen führen. In diesem Gewebe sind sehr zahlreiche Milchsaftgefässe und zahlreiche ansehnliche Stränge grosser, stark verdickter, grob geschichteter, zum Theil mit ästigen Porenkanälen versehener Steinzellen eingetragen. Erst weiter nach einwärts tritt der Bau der Innenrinde deutlich hervor, indem sich eine regelmässige Anordnung der Gewebelemente meist eine Zelle breiter Mark- und sehr schmaler Baststrahlen bemerkbar macht.

Das Grundgewebe der Baststrahlen wird aus dünnwandigen Elementen: Bastparenchym und Siebröhren gebildet mit zahlreichen eingestreuten Milchsaftgefässen und Krystallzellen. Bastfasern fehlen hier ganz, und sind dieselben auf die vorhin beschriebene äussere Zone beschränkt. Dagegen kommen in den Baststrahlen überall, mit Ausnahme der innersten Partien, ähnliche Steinzellenstränge vor, wie in der Aussenschicht der Innenrinde, und zwar um so reichlicher und umfangreicher, je stärker die Rinde ist.

Die einzelnen Steinzellen sind meist gerundet-cubisch oder parallelepipedisch, oft aber ganz unregelmässig, jedoch nicht ästig, inhaltsleer, mit einem Durchmesser, der nicht selten 0,132 MM. übersteigt. Sehr hervortretend sind die in der ganzen Rinde sehr zahlreichen Milchsaftegefässe; dieselben haben farblose derbe Wandungen, sind am Querschnitt vorwiegend ellipsoidisch, mit einem Durchmesser von 0,04 bis 0,06 MM., und gehören, wie man sich durch Maceration der Rinde mit kochender Kalilauge überzeugen kann, wenigstens zum Theil zu den einfach dichotom-ästigen, wie sie ganz allgemein, z. B. bei Euphorbiaceen, vorkommen. Ihre Membran quillt in Wasser, noch mehr aber in Kalilauge sehr bedeutend auf und zeigt deutliche Schichtung.

Als hervorragendster Inhalt findet sich in allen Parenchymzellen Stärke, deren Körnchen zu 2, 3 oder mehr zusammengesetzt, zum Theil aber auch einfach, kugelig und 0,008 bis 0,013 MM. gross sind, in eine farblose oder bräunlichgelbe, in Wasser grösstentheils lösliche Masse eingebettet, in der Mittelrinde jüngerer Rindenstücke von Chlorophyll begleitet. Ausserordentlich reichlich kommen in allen Gewebsschichten Krystalle von oxalsaurem Kalk vor (in Folge dessen die Rinde 20 Proc. Asche gibt), und zwar in der Aussenrinde in Einzelkrystallen von rhomboederähnlicher Gestalt, in den übrigen Schichten in Krystalldrusen. Gerbstoff ist nur spurweise in den äusseren Gewebsschichten mikroskopisch nachweisbar, und der reichlich vorhandene Milchsafte scheint sehr harzreich zu seyn. Mit Alkannalösung getränkte Schnitte zeigen den Inhalt der Milchsaftegefässe gleichmässig schön roth gefärbt, feinkörnig; aber auch in den Parenchymzellen finden sich neben Stärke allenthalben auch kleine rothgefärbte Körnchen und Tröpfchen.

Nach dieser Beschaffenheit war Vogl geneigt, die Rinde einer Euphorbiacee zuzuschreiben, welche Ansicht nun aber schon durch Triana beseitigt erscheint.

c. Uloth characterisirt von Teichgräber in Berlin und von Schäfer in Darmstadt bezogene Cundurangorinden-Proben in folgender Art: Sie bestehen aus 2 bis 4 Decimeter langen, rinnenförmigen oder röhrenförmigen Stücken und Bruchstücken. Die Aussenfläche ist an jüngeren Rinden grau, ziemlich glatt und oft durch den schwarzberandeten Thallus von Krustenflechten gefleckt, die an älteren Rinden ist graubraun, runzelig, fast rissig und oft mit zerstreuten Korkwarzen und den Apothecien von Krustenflechten (einer Biatolina und einer Graphis) bedeckt. Innenfläche schmutzig weiss, längsstreifig. Bruch der jungen Rinde nach aussen sehr lang und fein fasrig, der älteren kurzfasrig, nach innen bei beiden glatt und grobkörnig. Auf einem Querschnitt zeigt sich die Korksicht dünn und braun, die zellige Rindenschicht dagegen nach aussen hell, fast weisslich, nach innen grün oder bräunlichgrün, trocken gegen die weissgraue Basticht nicht scharf abgegrenzt, letztere vielmehr in jene in einzelnen vorspringenden Strahlen übergehend; angefeuchtet beide Schichten ziemlich scharf

abgegrenzt. Hellere Punkte, welche man in der zelligen Rindenschicht wahrnimmt, rühren von oft gruppenweise beisammenliegenden Krystalldrüsen enthaltenden Parenchymzellen her. Die Bastschicht nimmt  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  der ganzen Rinde ein, ist grauweiss, parenchymatisch, mehlig, feinstrahlig durch dunklere und etwas gekrümmte Linien. Die Bastzellen liegen in einer peripherischen Reihe an der äusseren Grenze der Bastschicht entweder einzeln oder zu Bündeln vereinigt, die je nach der Anzahl der sie bildenden Zellen hinsichtlich ihrer Grösse und Gestalt verschieden sind, in gleich weiten Abständen zu einander; bei jüngeren Rinden wechseln einzelne Bastzellen häufig mit zu Bündeln vereinigten ab. Zahlreiche Steinzellengruppen, die als grössere oder kleinere gelbe wachsglänzende Körner erscheinen, liegen in der Regel unregelmässig eingestreut oder bisweilen fast peripherisch angeordnet, vorzugsweise in der äusseren und mittleren, weniger in der inneren Partie dieser Schicht. Geschmack bitter, schwach adstringierend.

Bei einer stärkeren Vergrösserung zeigt sich auf einem Querschnitt nach aussen eine schmale, aus in vertikalen Reihen übereinander stehenden tafelförmigen Zellen gebildete Korkschiebt, darauf die zellige Rindenschicht, die nach aussen aus quadratischen, nach innen aus in die Breite gestreckten, Chlorophyll und wenig Stärke und zum Theil Krystalldrüsen enthaltendem Parenchym besteht. Die Bastschicht enthält verhältnissmässig wenige Bastzellen, wie vorhin gesagt, nur an ihrer äusseren Grenze, die sehr lang und dünn, an beiden Enden zugespitzt, hie und da knötig angeschwollen, stark verdickt und fein gestreift sind. In der übrigen Bastschicht finden sich keine Bastzellen, dagegen zahlreiche einfache Milchsaftegefässe, welche in ihrer äusseren Gestalt und Structur den Bastzellen ähnlich und nichts anderes sind, als metamorphosirte Bastzellen, wie dies bei den Asclepiadeen und Apocynen häufig vorkommt. Uebergänge von Bastzellen zu Milchsaftegefässen lassen sich deutlich wahrnehmen. Die Milchsaftegefässe liegen in radialen Reihen übereinander in den aus stärkearmen Parenchym bestehenden Baststrahlen, welche durch, aus stärkereichem Parenchym bestehende, schmale Markstrahlen von einander getrennt sind, auf welcher Anordnung das gestreifte Ansehen des Querschnitts beruht.

Durch diesen Befund erklärt Uloth die Angabe, dass die Cundurangorinde von einer Asclepiadee und vielleicht von einer dazu gehörigen Periploca-Art gewonnen werde, als vollkommen gerechtfertigt, zumal er auch die ihm zu Gebote stehende Rinde von der „*Periploca graeca*“ in Bezug auf den Bau im Wesentlichen damit übereinstimmend fand, ohne jedoch diese Asclepiadee bestimmt für den Ursprung der Rinde anzusehen, welchen *Triana* nun in einer *Gonolobus*-Art nachgewiesen hat.

Mit der vielleicht überflüssig erscheinenden Vorführung von auf einmal 3 ins Specielle verfolgten Beschreibungen der Cundurangorinde will Ref. durchaus keine Zweifel darüber ausgesprochen haben, ob die 3 dazu vorgelegenen Proben einerlei Rinde waren

und die echte Cundurangorinde betrafen, indem man darüber ja nur durch eine vergleichende Beurtheilung derselben in Natura zum richtigen Schluss gelangen kann, sondern er beabsichtigt damit nur zu zeigen, wie verschieden Personen die kennzeichnenden Attribute der 3 Proben, wenn sie einerlei Rinde waren und wirklich die echte Cundurangorinde betrafen, nicht völlig gleich auffassen und mit Worten ausdrücken können, und dass man daher nur durch eine gleichzeitige Aufsuchung der beschriebenen Kennzeichen an echten Proben in Natura, sowohl hier wie überall, ein sicherer practischer Drogenkenner werden kann. Uebrigens glaubt Ref. die 3-beschriebenen Proben doch wohl für echte Cundurangorinde halten zu dürfen, indem ihm die Angaben darüber sehr wohl mit der Rinde übereinzustimmen scheinen, welche noch auf specifisch leichten,  $\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{4}$  Zoll dicken und 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Fuss langen Stamm- und Aststücken sitzt, die er als der echten Cundurangopflanze entnommen ansehen zu müssen glaubt, weil er sie der Güte des Hrn. Ob.-M.-R. Baum in Göttingen verdankt, auf dessen Veranlassung sie der Porcellanfabrikant Kruse in Farge bei Vegesack zur Heilung eines Krebschaden von seinem Geschäftsfreund, Consul in Guajaquil, direct bezogen hatte, die aber erst ankamen, als der Patient bereits verstorben war, in Folge dessen nun Baum in den Besitz der ganzen 10 Pfund betragenden Sendung gelangte. Die Rinde haftet ziemlich lose an dem eingeschlossenen Holzkörper, beide sind ganz blass gelblich, und während die Rinde durch unregelmässige wachsgelbe Stellen charakteristisch punktirt erscheint, zeigt der Holzkörper vom Rande bis ins Centrum unzählige kleine runde Poren. Die Stücke sind wahrscheinlich sehr frisch und nicht hinreichend getrocknet verpackt und versandt worden, indem einige Stücke davon an einzelnen Stellen im Innern (namentlich in der Peripherie des Holzkörpers bis in die Rinde hinein) eine *hellblaue* Farbe besitzen, die aber wohl nur, wie bei faulendem Holz bekannt, durch eine begonnene Verwesung entstanden seyn kann, und welche ganz charakteristisch zu seyn scheint. Von einer grünen Farbe, wie sie Uloth angibt, kann Ref. dagegen bei gesunden Stücken im Innern der Rinde und im Holzkörper selbst mittelst einer Loupe nirgends etwas erkennen.

Mit der Rinde an diesen Stamm- und Aststücken stimmt auch eine Cundurangorinde völlig überein, welche Ref. von Rump & Lehnern in Hannover zugesandt erhalten hat.

Eine genaue und sichere Kenntniss der echten Cundurangorinde erscheint ausserdem um so viel wichtiger, als die Anzahl der *Substitutionen* und *Verwechslungen* nach den Angaben von Keene und Triana eine so ungewöhnlich grosse seyn und werden kann, dass deren genügende Characterisirung kaum zu erreichen seyn dürfte, und die in Equador etc. vorkommenden Gewächse, deren Rinden dafür substituirt werden könnten, fast nur im Allgemeinen bezeichnet worden sind. Von den wirklich bereits vorgekommenen Substitutionen werden speciell nur von



Triana die *Macroscopis Trianae* und von Maisch als in amerikanischem Handel beobachtet *Tumbo chico* und *Tumbo grande* (wahrscheinlich dieselben Drogen, welche Robbins unter dem Namen *Big fruit* und *Little fruit* aufführt) bloss genannt aber nicht beschrieben, und hat nur Uloth die von der bisher häufig als Ursprung der echten Cundurango betrachteten *Mikania Guaco* in Venezuela gesammelte Droge, welche ihm Wigand in Marburg dazu mittheilte, der sie von Gehe et C. in Dresden bezogen hatte, folgendermaassen characterisirt: Die Droge besteht aus den klein geschnittenen und gesiebten Stengeln der genannten Synantheree, wovon die jüngeren stielrund und ringsum berindet, die älteren einjährigen dagegen vor dem Zerschneiden aufgespalten waren. Die Rinde ist aussen strohgelb bis braungrau, längsrundlich, hie und da mit gegenüberstehenden Blattansätzen und Resten von Blattstielen. Auf dem Querschnitt erkennt man eine dünne Rinde mit einer dünnen Korksicht und eine schmale braungrüne Parenchym- und weissliche Bastseicht, in welcher, parallel der Peripherie, eine Reihe gleich weit von einander abstehender Bastbündel so angeordnet sind, dass je eines über der Mittellinie eines Gefässbündels des Holzkörpers über jedem Markstrahl liegt. Der Holzkörper ist gelblich, aus fast keilförmigen, nach aussen abgerundeten Gefässbündeln gebildet, mit grossen, schon mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Poren (Gefässen), von ziemlich breiten Markstrahlen durchsetzt. Mark mehlig, etwa eben so breit als der Holzkörper; bei jüngeren Stengeln oft zerklüftet; die Zellen der Marks sind mit Inulin, welches sich in der für es charakteristischen Form der Sphäroidkrystalle abgeschieden hat, angefüllt.

Da die *Mikania Guaco* ein Krautgewächs seyn soll, bei dem von einer Rinde und einem Holzkörper eigentlich nicht geredet werden könnte, so hätte man vielmehr vermuthen sollen, dass die Droge von der S. 71 schon erwähnten und *Matos* genannten Aristolochiee herrühre, ist aber der Gehalt an Inulin richtig, so fällt natürlich diese Ansicht von selbst weg.

*Bestandtheile der Cundurangerinde.* Der im vorigen Jahresberichte S. 159 bereits mitgetheilten chemischen Untersuchung dieser Rinde von Antisell, bei der sich kein eigentlich characterisirender Bestandtheil ergab, hat jetzt Vulpus eine neue Analyse angereicht, ohne dabei, ungeachtet aller Sorgfalt, viel glücklicher gewesen zu seyn. Derselbe hat nämlich die Cundurangerinde hinter Aether mit Alkohol, Wasser, Salzsäure und Kalilauge extrahirt und dann die Auszüge der Reihe nach auf darin aufgenommene Bestandtheile geprüft. Von den dabei erzielten und besprochenen Bestandtheilen verdienen anscheinend nur die folgenden hier einer Erwähnung:

- Zwei eigenthümliche Harze,
- Ein harziger und krystallinischer Bitterstoff,
- Eisengrünende Gerbsäure, und
- Ein durch Alkali dunkelgelb werdendes Chromogen,

und glaubt er annehmen zu dürfen, dass, wenn die Cundurango wirklich die von ihr gerühmten Wirkungen besitze, nur die beiden Harze als Träger derselben anzusehen seyn dürften, und dass in Folge dessen eine Tinctur mit starkem Alkohol oder ein spirituöses Extract als empfehlenswerthe

*Arzneiformen der Cundurangorinde* angesehen werden könnten. In Equador wenden die Aerzte wohl ein *Extract* von der Rinde (zu 25 bis 40 Centigramm pro Dosi) an, welches jedoch nur ein Wasserextract zu seyn scheint, am häufigsten aber eine *Abkochung* von der Rinde, indem sie eine halbe Unze von dieser zerkleinern, mit 2 Theeschalen Wasser bis auf eine Theeschale Colatur kochen und dann Morgens und Abends je eine solche Portion einnehmen, eine derartige Abkochung aber auch gleichzeitig äusserlich zu Waschungen anwenden lassen, und scheint auch diese Gebrauchsweise allgemein befolgt worden zu seyn, bis Bliss daneben noch 2 andere Formen einzuführen versuchte, nämlich eine Tinctur und ein Fluid-Extract:

Die *Tinctur* wurde auf die Weise bereitet, dass man die Resanzenzen von 2 der genannten Abkochungen mit 2 Unzen starkem Alkohol deplacirend extrahirte, den Auszug auf 1 Unze verdunstete und dann auf je 7 Theile davon 1 Theil Scilla und Glycerin zusetzte. Diese Form scheint Bliss aber selbst wieder verlassen zu haben, während

Das *Fluid-Extract* die Hauptanwendungsform der Cundurango geworden zu seyn scheint, wenigstens in Nordamerika, wo bekanntlich die „Fluid-Extract“ genannte Arzneiform, über welche in den Jahresberichten für 1865 S. 192 und für 1871 S. 476 specielle Mittheilungen gemacht wurden, allgemein beliebt und daher auf fast alle die zahlreichen dort gebräuchlichen Vegetabilien ausgedehnt worden ist. Dieses Fluid-Extract wird nämlich in dem oben schon erwähnten Laboratorium der Firma Bliss, Keene et C. massenhaft und zwar in der Art fabricirt, dass 2 Minims (Tropfen) 1 Gran der Cundurangorinde entsprechen, und mit einer gedruckten Gebrauchs-Anweisung (anscheinend unverdient) preisend angeboten, nach Campbell 1 Pinte für 10 Dollars.

Da nun die 1 Pinte des Extracts 1 Pfund Cundurangorinde voraussetzt und letztere von der Firma McKesson & Robbins in New-York zu 18 Dollars pro Pfund verkauft wurde, in den Preisen für jenes und diese also eine auffällige Differenz vorliegt, so hat Campbell zur Aufklärung derselben und zur Selbstbereitung eines untadelhaften Extracts das folgende Verfahren ermittelt:

Zur Extraction bereitet man eine Mischung von 12 Fluid-Unzen eines 95procentigen Alkohols, 6 Fluid-Unzen eines reinen Glycerins und 6 Fluid-Unzen Wasser. Mit 4 Unzen dieser Mischung werden dann 24 Unzen Troy der gröblich gepulverten Cundurangorinde gleichmässig durchfeuchtet, in einen unten mit Schwamm verstopften Verdrängungsapparat gleichförmig und mässig dicht eingebracht, die Masse darin mit Papier oder Mousselin überdeckt, auf dieses Diaphragma die übrigen 20 Unzen der Extrac-

tionsmischung gegossen, der Apparat verschlossen und 4 Tage lang ruhig gestellt. Sollte während dieser Tage der entstehende Auszug schon durchzugehen anfangen, so muss dieses durch Verstopfung der Abflussspitze mit einem Kork verhindert werden. Am fünften Tage werden nach Entfernen des Korks noch 24 Unzen eines verdünnten Alkohols auf das Diaphragma gegossen, um dadurch nun die in dem Rindenpulver erzeugte Extractflüssigkeit deplaciren zu lassen, bis gerade 22 Fluid-Unzen von derselben abgetropft worden sind. Nach Abnahme derselben lässt man die Verdrängung fortgehen, bis noch einmal 8 Fluid-Unzen abgelassen sind, welche für sich auf 2 Fluid-Unzen verdunstet und mit jenen 22 Fluid-Unzen vermischt werden, worauf man 24 Fluid-Unzen des fertigen Fluid-Extracts vor sich hat, mithin eben so viel als Rinde angewandt wurde. Dasselbe würde demnach anscheinend doppelt so stark seyn, wie das von Bliss, Keene et C., ob aber auch doppelt so wirksam oder noch wirksamer, kann natürlich erst abgeschätzt werden, wenn man weiss, ob diese Firma das Extract eben so und mit demselben Auszugsmittel bereitet, was aber noch nicht mitgetheilt worden ist.

Campbell fand ferner, dass die 24 Fluid-Unzen seines Extracts  $24\frac{3}{8}$  Unzen Troy, die 24 Fluid-Unzen der Auszugsmischung aber nur  $21\frac{1}{4}$  Unzen Troy wägen, jene Menge des Extracts mithin  $3\frac{1}{8}$  Unzen Troy aus der Rinde aufgelöster Bestandtheile enthält (= 12,54 Procent).

Die Rinde war dabei noch nicht völlig erschöpft worden, indem Campbell durch deplacirendes Behandeln des Rückstandes mit 2 Pinten verdünnten Alkohols und Verdunsten der Verdrängungsflüssigkeit daraus noch 3 Drachmen Extract erhalten konnte, wonach also die Rinde überhaupt 14,58 Procent nach seinem Verfahren ausziehbarer Bestandtheile besitzt.

Mit der speciellen Anwendung aller dieser Formen und der ungleichen Zweckmässigkeit müssen sich natürlich Pharmacologie und Therapie beschäftigen.

Wiewohl wir nun hätten glauben können, durch Triana eine richtige Kunde von dem Ursprung der wahren Cundurango erreicht zu haben, so ist derselbe doch schon wieder von Rözl und von Reichenbach (Botanische Zeitung für 1872 S. 551) in Frage gestellt worden. Es handelt sich dabei um ein Exemplar von der Cundurangopflanze, welches Rözl in der Heimath derselben sammelt und mit verschiedenen Nachrichten an Reichenbach bei seiner Anwesenheit in Kew zu einer botanischen Untersuchung und Bestimmung abgegeben hatte, in Folge dessen Reichenbach nur für die botanische Beschreibung der ihm übergebenen Pflanze verantwortlich seyn zu können erklärt. Hören wir daher zuerst was Rözl darüber angibt:

Rözl traf die betreffende Pflanze an der Westseite der Cordilleren unweit Huancabamba an, und dass sie die echte Cundurangopflanze ist, hat ihm Apotheker Fuentes in Guajaquil bestätigt, welcher die Pflanze wesentlich in Ruf gebracht hat. Der

wirkliche Stamm, von dem die Rinde gesammelt wird, ist etwa 2 Meter lang und bis armsdick. Die Pflanze selbst nimmt eine jener unaussprechlichen Stellungen ein, wie sie nur in den Tropen vorkommen: sie arbeitet sich quer durch die andern, sie steigt nicht, sie kriecht nicht, sie windet sich nicht. Sie heisst in der Heimath *Bejuco de perro* (Hundsschlingenpflanze) und wird ein Aufguss davon zum Tödten von Hunden angewendet. Nachdem Rözl dann die Entdeckung der Cundurango ungefähr eben so, wie S. 70 dieses Berichts, vorgetragen fährt er fort: Asclepiadeen werden jetzt an vielen Orten unter diesem Namen gesammelt, namentlich in Costa Rica, Honduras, Guatemala, St. Martha, Loxa. Nach New-York allein sollen 20000 Kilogrammen geworfen worden seyn, von denen die ersten mit 80 Golddollars bezahlt wurden. In Payta sah Rözl mehrere Tausend Ballen der verschiedensten Cundurango und jeder Händler pries seine Waare als die echte. Um die Confusion zu erhöhen, ist in St. Fe de Bogota versichert worden, dass die als Mittel gegen Schlangenbiss allbekannte Mikania Guaco mit der Cundurango identisch sey. In neuester Zeit wird die Cundurango von Huancabamba mit *C. blanco* bezeichnet.

Zunächst hatte Prof. Oliver ein schlecht beschaffenes Exemplar der Cundurangopflanze von Rözl erhalten und dasselbe schon für eine *Marsdenia*-Art erklärt, während Reichenbach sein eigenes gutes Exemplar mitgetheilt bekam und, nachdem ihm Oliver die genauere Untersuchung und Beschreibung überlassen hatte, das Folgende darüber angibt:

Das Exemplar ist ein etwa 2 Dcm. hohes Stengelstück, und hat dieser Stengel die Dicke eines starken Taubenkiels. Derselbe ist rundlich, dicht mit graugrünen, kurzen, spitzen, gekrümmten Gliederhaaren bekleidet. Die Blätter sind mit halbzölligen, halbstielrunden, oben rinnigen, eben so bekleideten Stielen versehen, ihre Platte von breit gerundetem Grunde elliptisch spitz oder auch zugespitzt. Auf der Oberfläche erscheinen sie getrocknet dunkelbraungrau, und mit vielen ganz kleinen gekrümmten Härchen zerstreut besetzt. Auf der Unterseite dagegen, wo Hauptnerv und Nebennerven ganz bedeutend vorragen, erscheint das Blatt gelbgrau, ganz dicht mit graugrünen, kurzen, kleinen, gekrümmten Härchen bedeckt, welche gefelderte Gruppen von den Adern durchgezogen bilden. Die Blütenstände erscheinen paarig oder einzeln. Alle Axentheile und der Kelch sind wiederum mit denselben Haaren bekleidet. Die Kelchabschnitte sind länglich, stumpf gespitzt, gewimpert. Die Blume ist glockig, trichterförmig, von starker Substanz, die Zipfel oben stumpf gespitzt und in der Regel ganz ungleich, auf der einen Seite mit einem aufspringenden Lappen. Auf der Innenseite convergiren von unten bis unter die Spitze zwei starke Haarleisten. Der Mittelbandfortsatz des Staubgefässes ist gestutzt abgerundet, stark entwickelt, der Fadenthail oben und über dem Grunde mit aufspringenden Ecken. Die Pollinien keulig stumpf, aufrecht auf einem ganz eigenthümlichen Fortsatz, der mit einem zweischenklichen, in der Mitte nach oben mit

spatelförmigem Griff, nach unten mit Spitzchen versehenem Anker verglichen werden kann. Die Nebenkronen besteht aus länglichen, straff anliegenden Zapfen.

Reichenbach untersuchte dann eine ganze Anzahl von *Marsdenia*-Arten, aber er fand sie alle verschieden; alle besaßen eine ganz abweichende Nebenkronenbildung. Bei der vorliegenden Art können die Nebenkronenzapfen gar leicht übersehen werden. Die grösste Uebereinstimmung im Bau der Säule, besonders der Nebenkronen fand R. bei der japanesischen *Marsdenia tomentosa* Morr. & Desc. Die getrockneten bräunlichen Blüten der vorliegenden Pflanze erinnern an die der *Gymnema silvestre* R. Br. und *G. humile* Desc., aber sie sind viel zahlreicher, und ein Blütenstand mag deren 60 halten; Rözl vergleicht sie mit den Blüten einer *Viburnum*-Art, aber sie sind nicht rein weiss. Reichenbach betrachtet daher vorliegende Pflanze als eine neue *Marsdenia*-Art, er nennt sie

*Marsdenia Cundurango* und gibt von ihr nun die folgende lateinisch verfasste Diagnose:

„*Ramis cano velutinis, foliorum petiolis abbreviatis velutinis, laminis rotundato oblongis acutis acuminatisve, subtus J. flavogriseo velutinis, superne minute sparsim pilosulis, inflorescentiis geminis s. solitariis, axibus velutinis, calycis partitionibus oblongo-ligulatis ciliatis dorso velutinis, intus lineis duabus appresso pilosis, corolla infundibulari campanulata, laciniis altero latere lobato semihastatis, coronulae processibus ligulatis appressis.*“

Wie sich nun diese *Marsdenia Cundurango* zu Triana's *Gonolobus Cundurango* verhält, bleibt fraglich. Dass sie keine *Gonolobus*-Art ist, erscheint wegen der aufrechten Stellung der Pollinien, über deren Natur kein Zweifel obwaltet, völlig selbstverständlich, und Reichenbach ist der Meinung, dass beide *Asclepiadeen* nicht identisch seyen, schon nicht wegen der „*folia sinu lato cuspidata*“, welche Triana von seinem *Gonolobus* angibt:

#### Strychneae. Strychneen.

*Strychnos Nux vomica* Das in den *Brechnüssen* ausser Strychnin und Brucin von Denoix (Jahresb. für 1853 S. 48) als eine dritte Base aufgestellte

*Igasurin* scheint nach Jörgensen (Wittstein's Vierteljahrsschrift XXI, 275) nicht zu existiren, wenigstens hat derselbe das von Menier auf der letzten Pariser Ausstellung zum Ankauf offerirte Präparat als Brucin erkannt, indem es wenigstens mit Kaliumsuperjodid eine Verbindung erzeugte, welche der von Brucin bekannten völlig gleich war.

Die 8 anderen Basen, welche Schützenberger (Jahresb. für 1858 S. 30) ausserdem noch in den *Brechnüssen* gefunden haben will und noch nicht bestätigt worden sind, dürften daher auch noch wohl vom Schauplatze verschwinden.

## Rubiaceae. Rubiaceen.

*Rubia tinctorum*. Bekanntlich (Jahresb. für 1869 S. 60) unterscheidet sich das entwässerte *Purpurin* =  $C^{25}H^{16}O^{10}$  von dem entwässertem *Alizarin* =  $C^{25}H^{16}O^8$  nur durch 2 Atome Sauerstoff mehr, und hat nun Bolley (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XV, 327) gefunden, dass sich das Purpurin, wenn man es bis zu  $+200^{\circ}$  erhitzt, merkwürdigerweise in Alizarin und in 2 Atome Sauerstoff zersetzt, man also das erstere durch die Erhitzung in das letztere verwandeln kann.

*Coffea arabica*. Das *Caffein* scheint nach den Versuchen von Aubert (Hager's Pharmaceut. Centralhalle XIII, 356) aus den Caffeebohnen beim Rösten derselben doch bei Weitem nicht bis zu dem Grade wegzugehen, wie Thompson (Jahresb. für 1871 S. 305) gefunden zu haben angibt. Aubert hatte sich nämlich die Aufgabe gestellt, unter Beihülfe von Haase zu erforschen, wie viel Caffein in den Bohnen natürlich gebildet vorkommt, wie viel davon beim Rösten verflüchtigt wird, wie viel von dem zurückbleibenden Caffein von Wasser ausgezogen wird, der Caffeeetrinker also mit dem Auszuge verschluckt, und endlich ob die Wirkung des Caffees allein von dem Caffein abhängig ist.

Zur Ermittlung des Gehalts an Caffein wurde Chloroform als Ausziehemittel angewandt, ohne das dabei beobachtete Verfahren specieller vorzutragen, und es wird nur als Resultat hinzugefügt, dass die rohen Caffeebohnen einen Gehalt von 0,709 bis 0,849 Procent Caffein ergeben hätten. Die angewandte Caffeesorte ist nicht bezeichnet, aber wahrscheinlich ist sie derselbe Java-Caffee gewesen, der bei den folgenden Versuchen genannt wird. Der Caffee muss eine ganz besonders reichhaltige Sorte gewesen seyn, denn Zenneck hat wohl im Jahr 1831 einmal aus einem feinen Caffee 0,75 Proc. Caffein erhalten, aber in einem noch ungereinigten Zustande gewogen, und viele anderseitige Bestimmungen haben bekanntlich ungleich viel weniger ergeben, so dass ein Gehalt von 0,5 Procent Caffein den vorzüglichsten Caffee zu bekunden schien.

Dann wurden 3 Portionen von Java-Caffee nur so weit geröstet, dass sie eine hellbraune Farbe angenommen hatten, allein in dem bis dahin weggehendem Dampf konnte noch kein Caffein aufgefunden werden, und trat dieses Caffein erst in deutlich erkennbar feinen Krystallen auf, als die Hälfte der einen von den 3 Portionen weiter und zwar so stark erhitzt (geröstet) wurde, dass die Bohnen fast ganz schwarz aussahen, stark aufquollen und fettig glänzten.

Nun wurden jene 3 schwach und diese letztere stark geröstete Caffeeproben gemahlen, aus allen 4 in gewöhnlicher Art ein Aufguss zum Trinken bereitet und sowohl in den 4 Auszügen als auch in den 4 Rückständen der Gehalt an Caffein ermittelt, und dabei hat es sich ergeben, dass

1) der *schwach* geröstete Caffee 0,987 und der *stark* gebrannte Caffee 0,927 Procent Caffein enthielt (welcher grössere Gehalt natürlich durch das Weggehen von Wasser etc. bei dem Rösten bedingt wird, wodurch sich der Gehalt in so weit relativ vermehren musste, als er nicht mit verflüchtigt wurde), dass ferner

2) bei dem schwachen Rösten noch keine bemerkbare und bei dem starken Brennen auch nur eine so geringe Verflüchtigung des Caffeins stattfindet, dass sie, auf den ungerösteten Caffee berechnet nur 0,144 Procent beträgt, dass

3) bei dem Ausziehen des gebrannten Caffees mit heissem Wasser der Gehalt an Caffein grösstentheils, bei dem stark gerösteten nur um ein Weniges mehr als bei dem schwach gerösteten Caffein, in den Aufguss übergeht, so dass in dem Caffeesatz durchschnittlich nur etwa  $\frac{1}{5}$  von dem Caffeingehalt unausgezogen bleibt, und dass

4) es in Betreff des Gehalts an Caffeins in dem zum Trinken bestimmten Aufguss keinen erheblichen Einfluss hat, ob der Caffee dazu schwach oder stark geröstet worden ist, und dieses stärkere oder schwächere Rösten zu wählen ganz dem Geschmack und Geruch des Caffee-trinkers anheimgestellt werden kann, so wie es dabei auch gleichgültig ist, ob man den Caffee-Aufguss durch Abkochung oder durch Filtration bereiten will.

Aus schwach und stark gerösteten Caffeebohnen zieht siedendes Wasser auch andere darin lösliche Bestandtheile fast vollständig und in gleicher Menge aus, ob dieselben schwach oder stark gebrannt worden waren, wiewohl aus den schwach gerösteten Bohnen durch filtrirendes Ausziehen mehr Extract gewonnen werden kann.

Auf Veranlassung von Peckoldt hat Ludwig (Archiv der Pharmac. CCL, 482) die ihm zugesandte Asche der Wurzel, der Blätter, des Fruchtfleisches, der Pergamenthaut und der Caffeebohnen zu einer Vergleichung ihrer Mischung theils selbst und theils unter seiner Aufsicht von seinen Zöglingen analysiren lassen und die Resultate davon mitgetheilt.

*Cephaelis Ipecacuanha.* Ueber die in Indien unternommene und anfangs nicht recht glücken wollende Cultur dieses so wichtigen Arzneigewächses (Jahresb. für 1870 S. 101) hat Masters (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 689) bei einer nicht weiter mitgetheilten Discussion darüber die Meinung ausgesprochen, dass Indien wohl ein Dutzend, wenn nicht noch mehr andere einheimische Pflanzen besitze, die man anstatt der wahren Ipecacuanha mit gleichem Erfolge medicinisch werde anwenden können, wonach es also scheinen könnte, wie wenn die Cultur auch jetzt noch wenig Aussicht auf günstige Resultate habe, wir erfahren jedoch aus einer Nachricht von dem gegenwärtigen Director des botanischen Gartens zu Calcutta und der Cinchonon-Plantagen bei Darjeeling (Sikkim) Dr. King (Report of the progress and Condition of the Royal Gardens at Kew, during the Year 1871

p. 7), dass bereits 300 Pflanzen erzielt worden wären, welche sämmtlich geblüht und 7 Zoll lange Blätter entwickelt hätten, welche letzteren folglich fast 3 Mal so lang seyen, wie die *Ipecacuanhapflanze* in Brasilien und im Warmhause von England trage. — Nach einer Mittheilung aus King's Bericht vom 31. März 1872 in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 328“ haben sich ferner die Naturverhältnisse bei Calcutta für die Cultur der *Cephaelis Ip.*, allerdings sehr ungünstig gezeigt, nicht aber so auch in den Thälern von Rungbee bei Darjeeling in Bengalen (Sikkim), und zwar da, wo auch, wie nachher vorkommt, die *Cinchonen* gut gedeihen, und hat man bei Sookna einen Platz gewählt, um die *Cephaelis*-Pflanzen zu erzielen und dann an alle Localitäten zu verpflanzen, welche sich am zweckmässigsten dazu erweisen werden.

Zenoffsky (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 43—50) hat für die echte officinelle *Brechwurzel* ein Verfahren zu ermitteln gesucht, um in derselben den Gehalt an

*Emetin* eben so einfach wie genau und damit ihren medicinischen Werth zu bestimmen. Dieser Gehalt an *Emetin* variirt nach bisherigen Erfahrungen bekanntlich je nach dem Alter der Wurzel und der davon abhängigen Dicke ihrer Rinde nicht unerheblich, Zenoffsky glaubt aber, dass auch eine den äusseren Kennzeichen nach vorzüglich erscheinende Wurzel die gewünschten Wirkungen versagen könne, und dass wir folglich jede von der Wurzel neu bezogene Quantität auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen Veranlassung genug hätten. Er hat daher auch die *Brechwurzel*, welche er speciell untersuchte, nicht genauer characterisirt; nach dem darin gefundenen Gehalt an *Emetin*, verglichen mit den Resultaten von Anderen, muss sie aber eine vorzügliche Qualität besitzen haben, wiewohl solche Vergleichen häufigst nicht maassgebend und von den Untersuchungsmethoden abhängig sind, wie denn auch Zenoffskys Arbeit wiederum neue Belege involvirt dass die Quantität, welche man von solchen Körpern aus Pflanzen oder Theilen derselben rein oder in Verbindungen zu isoliren vermag, dann wägt und auf Procente berechnet, niemals und um so weniger, je weiter man die Reinigung der Educte treibt, als der Ausdruck des wirklichen Gehalts angesehen werden kann. Für völlig ungenügend erklärt daher Zenoffsky auch die neuesten Bestimmungen des *Emetins* von Lefort (Jahresb. für 1869 S. 64 und 311) mittelst Ausfällen durch Gerbsäure und durch Salpetersäure, durch erstere, weil sie mit organischen Basen so variirende und auch nicht ganz unlösliche Verbindungen erzeugt, dass umsichtige Chemiker dazu keinen Gebrauch mehr davon machten, und durch letztere, weil das salpetersaure *Emetin*, wie Lefort selbst in seiner zweiten Arbeit angebe, bald in einen veränderten und löslichen Körper übergehe. Ebenso findet es Zenoffsky ungerechtfertigt, dass Lefort nur die vom Holzkern getrennte Rinde der Wurzel verwandte, und hat er daher diese mit dem Holzkern seinen neuen Versuchen unterworfen.



Die vielseitigen Versuche von Zenoffsky haben nun ausgewiesen, dass wir in der Chlorkalium enthaltenden Lösung von *Kalium-Quecksilberjodidid* ( $=KJ + HgJ$ ), wie sie Mayer Jahresb. für 1865 S. 135) zur Constatirung und quantitativen Bestimmung organischer Basen (Emetin ausgenommen) empfohlen hat, ein vorzügliches Reagens besitzen, um den Gehalt an Emetin in der Brechwurzel möglichst vollkommen und so einfach maasanalytisch festzustellen, dass man selbst bei Apotheken-Visitationen davon Anwendung machen kann. Dieses Reagens wird einfach so hergestellt, dass man genau 49,8 Grammen Jodkalium und 14,546 Quecksilberchlorid zusammen in Wasser löst und die Lösung mit Wasser so verdünnt, dass sie genau das Volum von 1000 Cubic-Centimeter ( $=1$  Liter) besitzt, und dass, wie Mayer bereits ermittelt hat, allemal 1 Cub. Centimeter von dieser  $\frac{1}{10}$  normalen Titreflüssigkeit  $\frac{1}{10000}$  und  $\frac{1}{20000}$  von Atomgewicht der Basen ausfällt, bei denen dieses derselbe ermittelt hat. Es kam nun also darauf an durch Versuche festzustellen: 1) Wie empfindlich dieses Reagens auf Emetin ist, bis zu welchem Grade dasselbe also damit ausgefällt werden kann; 2) wie die damit ausgefüllte Verbindung zusammengesetzt ist, um nach derselben die Menge des Emetins zu berechnen; und 3) ob in der Brechwurzel auch Stoffe vorkommen, welche sich einem Auszuge mittheilen und dann entweder eine völlige Ausfällung verhindern oder mit ausgefällt werden, in welchen beiden Fällen natürlich ein fehlerhaftes Resultat erhalten werden würde.

Für die beiden ersten Aufgaben musste begreiflich eine Probe von reinem Emetin beschafft werden, und stellte Zenoffsky eine solche Probe nach dem Verfahren von Lefort (am angef. O.) dar, welches er mit einer kleinen Abänderung für das beste erklärt, nämlich in folgender Art:

Er liess  $\frac{1}{2}$  Pfund zerstoßener Brechwurzel 3 Mal nach einander, jedes Mal mit 500 Cub. Centm. Alkohol und 2 C. C. verdünnter Schwefelsäure ( $1H\bar{S} + 5H$ ) 24 Stunden lang digeriren, darauf die 3 vermischten und geklärten braunen Auszüge im luftverdünnten Raume zur Syrupconsistenz verdunsten, löste das Extract in Wasser wieder auf, filtrirte das dabei sich abscheidende Harz ab und verdunstete das Filtrat wieder im luftverdünnten Raume bis zu 500 C. C. Diese Flüssigkeit wurde nun zum Ausziehen von Fett mit Petroleumäther ausgeschüttelt, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und; mit Chloroform ausgeschüttelt, bei dessen Verdunsten nun 3 Grammen eines braunen Emetins zurückblieben, wovon bei einem zum weiteren Reinigen wiederholten Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Ausfällen mit Ammoniak nur etwa 2 Grammen eines Emetins übrig blieben, welches ein schmutzig gelbliches Pulver war, sich völlig in verdünnter Schwefelsäure und in Chloroform auflöste und sich überhaupt schon zu den beabsichtigten Versuchen als vollkommen geeignet erwies.

Was nun zunächst die Reactions-Empfindlichkeit des Kalium-Quecksilberjodis anbetrifft, so hat es sich herausgestellt, dass man

damit in einer Flüssigkeit, welche 0,000005 Grm. Emetin in 1 C. C. aufgelöst enthält, noch deutlich eine Trübung beobachtet.

Darauf bereitete Zenoffsky eine genügende Menge von dem Niederschlage (Emetin-Quecksilberjodid), welchen das Kalium-Quecksilberjodid in einer Lösung von schwefelsaurem Emetin hervorbringt, und bestimmte darin den Gehalt an Quecksilber, um danach in Analogie mit dem Kalium-Quecksilberjodid ( $=KJ=HgJ$ ) die Zusammensetzung des Emetin-Quecksilberjodids zu berechnen. Die Menge des Quecksilbers war nun der Art dass, wenn man ihr 2 Aequivalente Jod zulegt, das Emetin sich als nach der Formel  $C^{20}H^{30}NO^5$  zusammengesetzt und mit dem Atomgewicht  $=2364,66$  herausstellt. Diese Formel ist bereits von Reich (Archiv der Pharmacie 2 Ser. CXIII, 208) für das Emetin nach seinen Analysen berechnet worden, und erblickt Zenoffsky in seinen Resultaten eine Bestätigung derselben, während die früher und auch jüngst von Lefort dafür berechneten Formeln nicht unerheblich davon abweichen. Unter Annahme der Formel von Reich stellt Zenoffsky für das Emetin-Quecksilberjodid die Formel  $C^{20}H^{30}NO^5+HgJ^2$  auf, und berechnet nach derselben, dass allemal 1 Cub. Centm. von der  $\frac{1}{10}$  normalen Kalium-Quecksilberjodid-Lösung 0,0189 Grammen Emetin ausfalle und dadurch ausweise.

Die Formel des Emetins dürfte hiernach wohl als richtig angesehen werden müssen, aber es erscheint Ref. wenig wahrscheinlich, dass die beiden Jod-Aequivalente mit dem 1 Atom Quecksilber verbunden seyen, um sich dann als  $HgJ^2$  mit dem 1 Atom Emetin vereinigt zu haben. Richtiger scheint wohl die Annahme, dass bei der Reaction des  $KJ+HgJ$  auf das Emetinsalz nur in dem ersten Gliede des K gegen Emetin ausgewechselt wird. aber wohl nicht so, dass sich das Emetin mit dem Jod, sondern mit Jodwasserstoff vereinigt, wozu das Jod den Wasserstoff aus dem Wasser entnimmt, dessen Sauerstoff das K zu KO oxydirt, welches mit der Schwefelsäure des Emetinsalzes in Verbindung tritt. Würde es sich damit nun so verhalten, so müsste das Emetindoppelsalz mit der Formel  $(C^{20}H^{30}NO^5+HJ)+HgJ$  ausgedrückt werden müssen. Der Gewichts-Unterschied durch das eingetretene eine Aequivalent Wasserstoff ist jedoch nur so gering, dass die Berechnung des Emetins kaum dadurch verändert wird, indem die von Zenoffsky berechnete Zahl 0,0189 nur zu 0,018865 genommen zu werden brauchte.

Um nun endlich zu erfahren, ob man für die maasanalytische Ausfällung des Emetins einen unter Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Wasser oder Alkohol bereiteten Auszug verwenden könne, oder ob noch andere in die Auszüge übergegangene Bestandtheile der Wurzel durch das Kalium-Quecksilberjodid mit ausgefällt würden, man also dazu das Emetin aus den Auszügen erst reiner isoliren müsse, bereitete Zenoffsky sich folgende 3 auszufällende Flüssigkeiten:

A. Er liess 15 Grammen der gepulverten Brechwurzel mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und so viel Wasser, dass das Gemisch das Volum von 150 Cub. Centim hatte, 24 Stunden lang bei  $+30^{\circ}$  digeriren und filtrirte den Auszug, um davon 20 oder 40 C. C. für jede titirende Fällung zu verwenden.

B. Er behandelte ebenfalls 15 Grammen der gepulverten Brechwurzel in völlig gleicher Weise, aber mit Alkohol von 85 Proc. und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, die von dem filtrirten Auszuge abgemessenen 50 C. C. wurden jedoch vor der Fällung durch Verdunsten von Alkohol befreit, der Rückstand wieder mit Wasser verdünnt und trübe mit dem Reagens ausgefällt.

C. Er verdunstete 100 C. C. von dem in 2 mit Alkohol erhaltenen Auszuge bis zur Verflüchtigung des Alkohols, befreite das rückständige Liquidum von ausgeschiedenem Harz durch Filtriren, und von Fett und Wachs durch Ausschütteln mit Petroleumäther, machte dann das Liquidum mit Ammoniak alkalisch, extrahirte das dadurch freigemachte Emetin durch Ausschütteln mit Chloroform und löste das beim Verdunsten desselben zurückbleibende Emetin in verdünnter Schwefelsäure, um dasselbe in dieser Lösung titirend zu bestimmen.

Wie nun die Fällung dieser Emetin-haltigen Flüssigkeiten mit der  $\frac{1}{10}$  normalen Kalium--Quecksilberjodid-Lösung und die Berechnung nach der davon verdunsteten Anzahl von Cubic Centimetern geschieht, folgt aus dem oben Mitgetheilten von selbst, und ist auch schon im vorigen Jahresberichte nach Mayer angegeben worden, nur habe hier noch hinzuzufügen, dass Zenoffsky es nicht nöthig fand, das Fällungsmittel, wie Mayer vorschreibt, im geringen Ueberschuss zuzusetzen, um diesem dann mit chromsauren Kali und salpetersaurem Silberoxyd zurück zu titiren, indem das Ende der Fällung genau genug erkannt werden kann, wenn man nach einer grössern Fällung eine kleine Menge von der Flüssigkeit durch ein kleines Filtrum auf ein Uhrglas filtrirt, dieses auf schwarzes Glanzpapier stellt, und mittelst eines Glasstabes ein wenig von der Kalium-Quecksilberjodidlösung hineinbringt; zeigt sich dabei nur noch sehr wenig Emetin, so muss man 20 bis 30 Sekunden auf das Eintreten der Reaction warten. Zenoffsky nennt diese Prüfung die Tüpfelprobe, und muss dieselbe so oft wiederholt werden, bis sich die Fällung vollendet ausweist, aber nach jeder Probe bringt man das Filtrat und das Filtrum wieder in die zu fällende Flüssigkeit zurück.

In dieser Art hat nun Zenoffsky mit den 3 vorbereiteten und vorhin unter A, B und C aufgeführten Flüssigkeiten mehrere, nämlich mit A 4, B 2 und mit C wiederum 4 Bestimmungen gemacht, die Resultate speciell angegeben und sowohl für die kleine Versuchsmenge als auch auf Emetin-Procente für die Brechwurzel berechnet aufgestellt, wovon hier die letzteren genügen dürften:

Versuche mit A	B	C	
1 . . 3,78 . .	3,74 . .	2,96	Proc. Emetin
2 . . 3,685 . .	3,89 . .	2,64	" "
3 . . 3,732 . .	. . . .	2,92	" "
4 . . 3,80 . .	. . . .	2,96	" "

Wie genau die Menge des Emetins durch diese maassanalytische Bestimmung ermittelt werden kann, hat Zenoffsky durch 3 Versuche nachgewiesen, wobei er gewogene Mengen von reinem Emetin in Schwefelsäure-haltigem Wasser löste und dasselbe dann aus der Lösung mit der Kalium-Quecksilberjodid-Lösung titirend bestimmte, und dass er dabei die angewandte Menge von Emetin bis auf geringe Differenzen in der vierten Decimalstelle wieder bekam. Das hierzu benutzte reine Emetin enthielt 5,6 Proc. Wasser, und nach Abzug desselben bekam er von 0,0268 Grm. 0,0264 von 0,0322 Grm. 0,0320 und von 0,0379 Grm. 0,0378 Grm. wieder.

Zenoffsky hat endlich das Emetin aus der Brechwurzel auch auf die Weise zu isoliren und zu bestimmen gesucht, dass er einen mit Wasser und etwas Schwefelsäure bereiteten und dann von Harz und Schleim befreiten Auszug der Wurzel mit kohlensaurem Baryt vermischte und damit zur Trockne verdunstete, dann den zerriebenen Rückstand mit Chloroform auszog und die Auszüge damit verdunsten liess; bei 4 Versuchen dieser Art bekam er dann 2,619 . . . 2,63 . . . 2,26 und 2,425 Proc. Emetin für die Wurzel. Die obige Titirbestimmung konnte hier nicht angewandt werden, weil sich während der Abscheidung des Emetins ein Theil desselben zersetzt hatte. Vergleicht man diese Resultate mit denen aus den oben sub A und B erwähnten directen Auszügen, so würde durch die Isolirung, namentlich bei dem Verdunsten mit dem kohlensaurem Baryt mehr als  $\frac{1}{3}$  des wirklichen Gehalts an Emetin zerstört werden, und um so viel eine Bestimmung nach diesem Verfahren unrichtig. — Nahe um eben so viel weniger Emetin haben aber auch die Bestimmungen in der oben sub C erwähnten Lösung ergeben, und sucht Zenoffsky hier den Ausfall nicht allein aus einer partiellen Zersetzung des Emetins, sondern auch aus der Schwierigkeit ja Unmöglichkeit einer völligen Extrahirung desselben mit dem Chloroform zu erklären. Man würde also auch nach diesem Verfahren sehr erheblich weniger Emetin bestimmen, als wirklich vorhanden ist.

Nach den beiden Methoden einer directen titirenden Ausfällung des Emetins aus den oben sub A und B angeführten Auszügen bekommt man dagegen, wie Zenoffsky annimmt, den wirklichen Gehalt an Emetin so vollkommen, wie nach keinem anderen bekannten Verfahren, und empfiehlt daher Derselbe die Bestimmung in der Praxis immer ganz einfach auf folgende Weise auszuführen:

Man vermischt 15 Grammen der zerstoßenen Brechwurzel mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und so vielem 85 procentigen Alkohol, dass das Gemisch 150 C. C. im Volum ausmacht, lässt 24 Stunden lang digeriren, filtrirt nun, misst 100 C. C. von

dem Filtrat ab, verdunstet den Alkohol davon weg, fügt die  $\frac{1}{10}$  normale Kalium-Quecksilberjodid-Lösung hinzu, bis die Tüpfelprobe eine völlige Ausfällung erweist, multiplicirt die verbrauchte Anzahl von Cubic-Centimetern der Doppeljodidlösung mit 0,0189 ( $\frac{1}{10000}$  von Atom des Emetins berechnet nach  $H=1$ ) und das Product weist dann den Gehalt an Emetin in 10 Grammen der Brechwurzel aus, der mit 10 multiplicirt die Procente ergibt.

Aus den beiden oben unter A und B aufgeführten Auszügen bekam Zenoffsky die grösste und so übereinstimmende Menge von Emetin, dass beide Versuchsreihen sich einander controliren und bestätigen. Der Gehalt an Emetin in der untersuchten Wurzel kann danach zu mindestens  $3\frac{3}{4}$  Procent angenommen werden und erscheint dieselbe daher von sehr guter Qualität gewesen zu seyn. Wenn daher Lefort nach seiner Methode viel weniger bekam, so kann solches zugleich in einer geringeren Qualität der Wurzel und in der von Zenoffsky nachgewiesenen Unzuverlässigkeit der Methode seinen Grund haben. Wenn aber Attfield (Jahresb. für 1869 S. 67) über 10 Procent Emetin in der Brechwurzel gefunden haben will, so scheint diese Ausbeute wohl nur auf einen Irrthum beruhen.

Zenoffsky's Titrir-Verfahren kann auch bei Arzneiformen von *Ipecacuanha* angewandt werden, so namentlich im *Vinum Ipecacuanhae*, wenn man aus einem bestimmten Volum davon den Alkohol wegdunstet und dann titirt. Auf diese Weise fand er in dem nach der russischen Pharmacopoe bereiteten *Vinum Ipecacuanhae* 0,245 bis 0,263 Proc. Emetin. — Vergl. die Artikel „*Nicotiana Tabacum*“, „*Aconitum Napellus*“ und „*Conium maculatum*“ in diesem Bericht.

*Ipecacuanha de Costarica.* Unter diesem Namen war von Leybold in St. Jago de Chile an den Oesterreichischen Apothekerverein eine Sorte *Ipecacuanha* eingesandt worden, welche Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins X, 733) folgendermaassen beschreibt:

Nebenwurzeln bis 8 Centimeter lang, zum Theil noch im Zusammenhang mit dem etwa strohhalm-dicken Wurzelstock, einfach, ungleich dick, ähnlich, wie bei der *Ipecacuanha farinosa* von der *Richardsonia scabra*, am Ursprung nur etwa  $\frac{1}{2}$  Millimeter dick, hin und her gebogen, glatt nach abwärts allmähig bis zu 2 Millimeter dicker werdend und hier durch quere Einschnürungen und feine bis an den Holzkörper dringende, ringförmige Einschnitte knotig gegliedert, grob längs runzlich, hell braungelb, meist mit sehr feinen und langen, wellig gebogenen Wurzelfasern besetzt. Die Rinde fast hornartig, leicht von dem zähen centralen Holzkörper ablösbar und von ekelhaft bitterlichem und zugleich etwas scharfem Geschmack. Auf dem Querschnitt sieht man im oberen dünnen Theile den hellgelben Holzkörper von einer sehr schmalen Rinde umgeben, im unteren dickeren Theile dagegen eine breite weisslich graue Rinde, welche denselben Durchmesser hat oder

noch breiter ist, wie der dichte und mit einer Loupe keine Gefässöffnungen zeigende Holzkörper.

**Bau:** Aus mehreren Schichten gebildetes dünnwandiges Periderma mit spärlichem, in Kalilauge mit gelber Farbe sich lösenden, auf Gerbsäure reagirenden, braunen und formlosen Inhalt. Darunter eine sehr entwickelte Mittelrinde als ein gleichmässiges Parenchym aus grossen dünnwandigen polyedrischen, dicht mit Stärkmehl gefüllten Zellen. Die Innenrinde ist nur wenig entwickelt als ein aus wenigen Reihen enger, der Länge nach gestreckter, vorwaltend protoplasmatischen Inhalt führender Zellen bestehendes Gewebe. Der Holzkörper zeigt undeutlich einreihige dickwandige Markstrahlen; das Grundgewebe der Holzbündel besteht aus dickwandigen Libriformzellen mit Ersatzfasern und Tracheiden. Die letzteren sind in den äusseren Partien weiter, spärlicher, in den inneren Partien dagegen enger und reichlicher. Ausser Stärkemehl ist in den Zellen der Rinde eine in Wasser lösliche farblose Masse vorhanden; einige Tracheiden führen eine gelbbraune harzartige Substanz; Raphiden fehlen. Die Stärkekörner sind unregelmässig zusammengesetzt, die Theilkörnchen meist mit ansehnlichem Kern oder einer Kernspalte versehen, die Zwillingskörner etwa 0,022 bis 0,226 M. M. im langen Durchmesser betragend.

Vogl vergleicht diese *Ipecacuanha* mit der von ihm (Jahresb. für 1867 S. 68) beschriebenen *Ipecacuanha rhodophloea* und findet er sie derselben sich am meisten nähernd.

**Surrogate** für die wahre *Ipecacuanha annulata* von der *Cephaelis Ipecacuanha*. Balfour (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 948 und 969) gibt eine Uebersicht derjenigen Pflanzen, welche ausser dieser allgemein officinellen Brechwurzel als Emetica dienen können und in ihrer Heimath auch schon mehr oder weniger verwandt werden. Dieselben sind

- |                                  |                                    |
|----------------------------------|------------------------------------|
| 1) <i>Psychotria emetica</i>     | 8) <i>Jonidium Ipecacuanha</i> .   |
| 2) <i>Richardsonia scabra</i>    | 9) <i>J. microphyllum</i> .        |
| 3) <i>Borreria ferruginea</i>    | 10) <i>J. Poaya</i> .              |
| 4) <i>Borreria Poaya</i>         | 11) <i>J. parviflorum</i> .        |
| 5) <i>Manettia cordifolia</i>    | 12) <i>J. brevicaula</i> .         |
| 6) <i>Polygala Poaya</i>         | 13) <i>J. urticaefolium</i> .      |
| 7) <i>Tylophora asthmatica</i> . | 14) <i>Euphorbia Ipecacuanha</i> . |

von denen Nro. 1 bis 5 den *Rubiaceen*, Nro. 6 den *Polygaleen*, Nro. 7 den *Asclepiadeen*, Nro. 8 bis 13 den *Violariaceen* und Nro. 14 den *Euphorbiaceen* angehören, und über welche er verschiedene naturhistorische und pharmacologische Bemerkungen hinzusetzt, aus denen wir Kunde von denselben schöpfen können, wenn sie einmal Bedürfniss werden sollten. Bis auf einige sind uns dieselben auch nicht mehr unbekannt.

Die Reihe dürfte auch wohl noch verlängert werden können, so namentlich mit der brasilianischen



*Vandellia diffusa* aus der Familie der Scrophularineen, worüber ganz kürzlich Posada-Arando (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XV, 166), welcher die Pflanze botanisch beschreibt und „Herbe du Paraguay“ nennt, dahin zielende Mittheilungen macht.

*Ronabea s. Psychotria emetica*. Die gestreifte Brechwurzel ist von Pocklington (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 921) mikroskopisch studirt und beschrieben worden. Dieselbe ist der echten geringelten Brechwurzel in der Organisation so ähnlich, dass die Unterschiede sich mehr in dem Grade als in der Art zeigen und dass sie kurz erörtert werden können. Die Zellen im Mark sind nämlich grösser, grubiger und zu secundären Absätzen geneigter, wie bei der echten Ip. Ihr Inhalt, eine körnige Stärke, varürt in der Form und Grösse zu sehr, um als Basis zu einer genauen Diagnose dienen zu können, wiewohl die Körner weniger verwachsen sind, als bei der echten Ip. Die Zellen der holzigen Zone sind grösser und mit verdickteren Wänden versehen, als bei der echten Ip. Wird ferner ein Querschnitt 5 Minuten lang mit officineller Salpetersäure behandelt, dann in 1 Tropfen Glycerin gebracht und nach 10 Minuten daraus im neuen Glycerin unter einem Mikroscope betrachtet, so zeigen sich die Verdickungsschichten ausgezeichnet. Der Umriss dieser Holzzellen erscheint dann entschieden weniger angular, wie bei der echten Ip., aber weniger oval, wie bei der Wurzel der folgenden Richardsonia. Sie enthalten körnige Stärke, aber ihr grubiges Ansehen (pitting) ist deutlicher wie bei der echten Ip., auch erscheinen die Zellen unabhängiger von einander und fast isolirt. Die Zellen der Corticalzone sind sehr unregelmässig gestaltet, ausserordentlich dünnwandig, und variiren in der Grösse nahe der holzigen Zone sehr, in deren Umkreise sie sich den pleurenychymatischen Zellen der gewöhnlichen Vascularscheide nähern. Spiralgefässe fehlen, nadelförmige Raphiden zeigen sich wenig (Vergl. Jahresb. für 1867 S. 69).

*Richardsonia scabra*. Die weisse oder wellenförmige Brechwurzel dieser Rubiacee ist in von Bellamy in Hull erhaltenen Exemplaren von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 921) mikroskopisch studirt und beschrieben worden, Ihr Bau entspricht im Allgemeinen wohl sehr dem der echten Ip., ist aber davon und von anderen Brechwurzeln leichter durch ihre botanischen Charactere als mikroskopisch zu unterscheiden, nämlich durch den Mangel eines Markkörpers und durch ihren grossen Gehalt an Stärke, welche Merkmale aber Zweifel übrig lassen können, wenn man sie als Verfälschung in dem Pulver der echten Ip. auffinden will.

Der Durchmesser der holzigen Zone ist bei dieser Wurzel der Richardsonia im Vergleich zu dem ihrer Rindenzone ausserordentlich gering. Die holzigen Fasern sind denen der Cephaelis ähnlicher als denen der Ronabea, aber bei einigen kann mit Hülfe von Salpetersäure ein spiraliger Ansatz bemerkt werden.

Auf dem Querschnitt erscheinen sie regelmässiger, zuweilen oval und selbst rund. Die Zellen der Corticalzone sind regelmässiger als bei den übrigen Brechwurzeln, auf einen Horizontalschnitt erscheinen sie oft hexagonal, und mit Stärke erfüllt, welche lose in den Zellen liegt. Diese Stärkekörner unterscheiden sich von denen der *Cephaelis* dadurch, dass sie kantiger sind und weniger Neigung zum Verwachsen besitzen.

Andere von Collins erhaltene Exemplare dieser Wurzel von der echten *Richardsonia* zeigten in ihrer Structur einige Verschiedenheiten. Die holzige Zone zeigte nämlich zahlreiche, grubige Gefässgänge von beträchtlicher Grösse. Die Holzzellen sind unregelmässig vertheilt, aber sonst den vorhin beschriebenen ähnlich. Die Zellen der Corticalzone sind weniger deutlich hexagonal, ihre Wände dünner und wellig. Die eingeschlossenen Stärkekörner sind weniger angular, die Einzelkörner darunter oft rund und mit einer deutlichen, aber veränderlichen Centralhöhle versehen. Auch sind weniger Raphiden zu bemerken (Vergl. Jahresb. für 1867 S. 67).

Pocklington glaubt, dass das Pulver dieser *Richardsonia*-Wurzel (wegen ihres häufigeren Vorkommens) viel mehr zur Verfälschung des Pulvers der echten *Cephaelis*-Wurzel verwandt werde als das der *Ronabea*.

#### Cinchoneae. Cinchoneen.

*Cinchona*. Wie in der letzteren Zeit schon immer, hat auch das Jahr 1872 mehrseitigen und eben so interessanten wie wichtigen Stoff zur Sicherung und Erweiterung unserer Kenntnisse in der Quinologie aufzuweisen, zunächst über einige schon bekannte südamerikanische

a. *Chinabäume* und dann anschliessend über eine neue von Howard aufgestellte Species der Gattung *Cinchona*.

1. *Cinchona tucujensis* Karst. Von diesem durch Karsten (Jahresb. für 1858 S. 34 und 52 und für 1867 S. 77) als Ursprung der

*China de Maracaibo* in Venezuela entdeckten und benannten Chinabaum hatte Howard (wie Hasskarl aus einer englischen nicht näher nachgewiesenen Zeitschrift in der Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 452 mittheilt) vor etwa 11 Jahren von dem Entdecker eine lebende junge Pflanze zugesandt erhalten und gibt er darüber nun Folgendes an: sie entwickelte sich in einem Gewächshause zu einem 7 bis 8 Fuss hohen Bäumchen mit einem etwa 3 Zoll im Umfange haltenden Stamm, und rechtfertigte durch ihre breiten und schönen Blätter ganz und gar den Namen *Cinchona nobilis*, den Bull einer dieser in jeder Beziehung ähnlichen Cinchone gegeben hatte. Eine von den Blättern abwärts steigende Krankheit bedrohte jedoch nunmehr ihr Leben, so dass ihr Stamm abgeschnitten werden musste, der ihm nun aber Gelegenheit bot,



die davon abgeschälte Rinde chemisch zu untersuchen und dabei zum zweiten Male die Erfahrung zu machen, dass die Chinabäume auch in Europa hinter Glas vegetirend Chinabasen entwickeln. Während er jedoch das vorige Mal (Jahresber. für 1868 S. 73) aus der Rinde eines im Treibhause bis zu 6 Fuss hoch erzogenen Exemplars von der *Cinchona Uritusinga* Pav. 1,36 Proc. schwefelsaures *Chinin* darzustellen vermochte, bekam er aus der Rinde des erzogenen Exemplars von der *Cinchona tucujensis* 2 Proc. Chinabasen, welche hauptsächlich aus *Cinchonidin* bestanden. Es will daher scheinen, dass die veränderten Umstände keinen Einfluss auf die Eigenthümlichkeit der Pflanze in Bezug auf die chemische Constitution ausgeübt hatten, indem ja die Maracaibo-China eine alkaloidarme Rinde ist und das erwähnte Resultat zu erwarten gewesen seyn würde, auch wenn das Bäumchen in seiner Heimath aufgewachsen wäre. — Howard beklagt daher nur den Verlust eines schönen, aber keineswegs den eines pharmaceutisch wichtigen Bäumchens.

Die bekanntlich mehrseitig angezweifelte Abstammung der China de Maracaibo von der *Cinchona tucujensis* (Jahresb. für 1867 S. 77 und für 1870 S. 143) kann daher nunmehr wohl als entschieden angesehen werden.

2. *Cinchona Pahudiana*. Anschliessend an seine nachher in diesem Bericht referirte Beurtheilung der Resultate, welche De Vry bei der Prüfung der javanischen Chinarinden neuester Importation bekommen hat, spricht sich Howard *Pharmac. Journ. and Transact.* 3 Ser. II, 945) darüber erfreut aus, dass sich diese von ihm (Jahresber. für 1862 S. 44 und für 1870 S. 108) aufgestellte *Cinchona* auch bei dieser Gelegenheit als eine eigenthümliche Species bewährt habe, verschieden in vielen Beziehungen und insbesondere durch ihre Rinde von der

3. *Cinchona carabayensis*, mit der er sie selbst bei seiner ersten Untersuchung sehr nahe verwandt befunden hätte. Wenn, fügt er hinzu, diese *Cinchona* eine der von der *Cinchona Pahudiana* gleiche Rinde liefern könnte, so würde dieselbe ohne Zweifel längst schon ein Einfuhrsartikel aus Südamerika geworden seyn, weil die *Cinchona carabayensis* dort reichlich vorkomme.

4. *Cinchona rosulenta* How. Ueber diese neue, von Weddell (Jahresb. für 1870 S. 113) bereits als Subspecies der *Cinchona succirubra* unterstellte *Cinchona* gibt der Entdecker J. E. Howard (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins X, 181 und „*Pharmac. Journ. and Transact.* 3 Ser. II, 1049“) ausführliche botanische Nachrichten mit Nachweisung der davon abstammenden Rinde des Handels.

Die vorangeschickte in lateinischer Sprache verfasste systematisch-botanische Beschreibung, welche ich hier übergehe, ist von Weil. B. Seemann entworfen, und zwar nach einem schönen

blühenden Exemplar, welches Purdie, der von der Verwaltung des Königl. Gartens zu Kew zur Einsammlung von Pflanzen nach Westindien gesandt worden war, in Neugranada selbst gesammelt und neben anderen Gegenständen eingesandt hatte, und welches dann durch Dr. Hooker zur Bearbeitung in den Besitz von Howard gelangte. Der botanischen Beschreibung ist auch eine Abbildung in Holzschnitt beigegeben worden. Der Baum wächst an hohen und kalten Orten der Anden bei Velez in der Provinz Ocanna in Neugranada, und wird von den Eingebornen *Quina de la tierra fria* genannt.

Howard hat die Mittheilungen darüber bisher zurückgehalten, weil dem botanischen Exemplar keine Rinde von dem Baum beigelegt worden war, um gleichzeitig unter den Chinarinden des Handels diejenige bezeichnen zu können, welche der neue Baum liefert, und würde er dieselben daher auch jetzt noch nicht vorgelegt haben, wenn nicht Weddell den Baum schon in seiner neuen Classification der Cinchonen mit einregistirt hätte. Howard erscheint es jedoch mehr als wahrscheinlich, dass die Rinde dieses Baums diejenige China betreffe, welche Delondre & Bouchardat in ihrer Quinologie *Quinquina Carthagène rosé* nennen und welche im Jahresberichte für 1855 S. 30 unter dem Namen

*China de Carthageria rosea* genauer characterisirt worden ist, daher als eine sehr werthvolle Rinde, welche nach Howard auch vor Kurzem in den Handel gekommen ist, und knüpft Howard daran die Bemerkung, dass die Abbildungen dieser China und der *Quinquina rouge de Mutis* (China rubra *Mutis* im Jahresb. für 1855 S. 31) von Delondre & Bouchardat keinen Zweifel übrig liessen, dass beide Chinasorten wesentlich verschiedene Rinden seyen, mit welcher Erklärung Howard nun aber nicht allein uns in eine schwierig zu entwirrende Unsicherheit sondern auch offenbar sich selbst in eine Contradictio in adjecto versetzt, indem er in darauf folgenden Sätzen seiner Abhandlung nachzuweisen sucht, dass die von Rampon und Planchon (des *Quinquinas* par G. Planchon p. 99) beschriebene *Quinquina à Quinidine*, sondern auch die von Wittstein (Jahresb. für 1856 S. 40) aufgestellte *China pseudoregia* nicht allein unter sich sondern auch mit der Rinde von der neuen *Cinchona rosulenta* als identisch zu betrachten seyen, worin er allerdings mit Weddell (Jahresb. für 1870 S. 115) übereinstimmt, aber er selbst hat ja die *China pseudoregia* von Wittstein mit der *China rubra Mutis* für identisch erklärt (Jahresb. für 1856 S. 41), während er nun, wie vorhin erwähnt, diese China und die Rinde von der *Cinchona rosulenta* als bestimmt verschieden vorstellt, und fragen wir also: liegt etwa in dieser ersten Erklärung ein darin bestehender Druckfehler dass es S. 182 Z. 12 von der citirten Oesterr. Zeitschrift vielleicht heissen müsste: „von dieser *nicht* wesentlich“ anstatt „von dieser wesentlich“? Planchon, dem die *Cinchona rosulenta* noch nicht bekannt seyn konnte, hat die *Quinquina à Qui-*

midine von Rampon und die China rubra *Mutis* für einerlei Rinde erklärt, aber die nach Phöbus Angaben angenommene Ableitung von der Cinchona Palton nicht wahrscheinlich finden können, und er fügt noch hinzu, dass sie nach Rampon bei Velez in den Provinzen Ocanna und Pamplona gewonnen werde. Beruht nun, wie man fast vermuthen sollte, die Differenz-Erklärung zwischen China rubra *Mutis* und der Rinde von der Cinchona rosulenta von Howard auf einen Druckfehler, so würden alle hier genapnten Rinden identisch und der Cinchona rosulenta zuzuschreiben seyn, womit wir einfach aus aller Verlegenheit kommen könnten, wenn Howard oder die Redaction der Oesterr. Zeitschrift den Druckfehler berichtigen oder uns eines Besseren und Sichereren belehren würden.

Mit der Rinde der Cinchona rosulenta scheint Howard auch chemische Prüfungen vorgenommen zu haben, aber er hat die Resultate derselben als nicht zu seiner jetzigen Abhandlung gehörig nicht mitgetheilt, sondern er bemerkt nur, dass zwischen den Rinden von der C. succirubra, cordifolia und rosulenta eine gewisse Aehnlichkeit, um nicht zu sagen Identität in der chemischen Zusammensetzung bestehe, die mit der botanischen Gleichheit in näher Beziehung stehe. Dadurch erscheint die neue Classification der Cinchonen von Weddell für jene bis zu einem gewissen Grade gerechtfertigt.

b. *Classification der Chinabäume.* Für künftige Wiederholungen derselben hat Broughton eigenthümliche Beobachtungen, über welche nachher S. 112 d. Berichts referirt werden wird, den Botanikern der Beachtung empfohlen.

1. *Cultur der Chinabäume.* Aus den Nachrichten darüber im verflossenen Jahre folgt wiederum einerseits, dass die Unternehmungen nicht allein da, wo man sie einmal angefangen hatte, mit ernstem Streben und grosser Umsicht fortgeführt werden, sondern auch entsprechende Fortschritte machen, und anderseits, dass der Werth der aus den Pflanzungen bereits hervorgegangenen und in den Handel gebrachten Chinarinden noch immer so verschieden befunden und beurtheilt worden ist, um ihn noch nicht als sicher ermittelt und festgestellt betrachten zu können. Ueber den Zustand in den Plantagen in

1. *Holländisch-Indien* liegen zunächst 3 weitere Berichte von v. Gorkom (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1872 p. 22 bis 27; 33 bis 48 und 129 bis 135) vor. In dem *zweiten* Berichte fasst derselbe die Leistungen und Erfolge für das ganze Jahr 1870 historisch zusammen, so dass daraus schon in den 2 zuletzt vorhergehenden Jahresberichten mehrere Mittheilungen gemacht worden sind, während er die Fortschritte in dem *ersten* für die Monate July, August und September, und in dem *dritten* für die Monate October, November und December 1871 erörtert, und aus diesen 3 actenmässigen Berichten über die Regierungsplanta-

gen auf Java dürften die folgenden Nachrichten auch für uns Interesse haben.

Bekanntlich sind diese Pflanzungen von dem General-Gouverneur Pahud (Jahresb. für 1858 S. 37) im Jahre 1851 thatsächlich in Angriff genommen, von Hasskarl angelegt und bis 1856 geleitet, hierauf erfolgreicher von Junghuhn bis zu seinem frühen Tode 1864 bewirthschaftet und seitdem (Jahresb. für 1864 S. 63) unter die Direction von v. Gorkom gestellt worden, und legt derselbe nun den Bestand der Cinchona-Arten und deren Anzahl vor, wie er ihn vorfand und wie sich derselbe unter seiner Leitung von Jahr zu Jahr weiter ausgedehnt habe. Es waren nämlich vorhanden am Ende der Jahre

	1864	1865	1866	1867	1868	1869	1870
Cinchona Calisaya:	20141	37107	189112	497320	651198	1081658	1177951
„ succirubra:	166	469	2832	5559	36450	116627	164114
„ officinalis:	—	187	8252	18569	43355	143169	282889
„ lancifolia:	261	472	590	569	820	17469	45777
„ micrantha	1	1	3	386	386	414	758
	20569	38236	200789	522403	732209	1359337	1678489

Unter den Exemplaren der Cinchona Calisaya betrifft eine grosse Anzahl die Cinchona Hasskarliana (C. Calisaya dubia) und unter denen der Cinchona succirubra eine erhebliche Anzahl der Cinchona caloptera, über welche beiden Cinchonon in den vorhergehenden Jahresberichten und auch in dem gegenwärtigen wieder ein Weiteres verhandelt worden ist. Diese Uebersicht lehrt auf einen Blick die grossartigen Fortschritte, welche die Pflanzungen unter v. Gorkom's strebsamer Bewirthschaftung gemacht haben und noch machen, indem nach dem ersten und dritten Bericht vorhanden waren von der

	Ende Sept. 1871:	Ende Dec. 1871:
Cinchona Calisaya	1253658	1376240 Exempl.
Cinchona Hasskarliana		
Cinchona succirubra	171256	172754 „
Cinchona caloptera		
Cinchona officinalis	272551	300611 „
Cinchona lancifolia	48527	64847 „
Cinchona micrantha	878	1050 „
	1746870	1915502,

denen sich Ende December 1871 von der Cinchona succirubra und C. caloptera noch 4000 und von der Cinchona officinalis noch 3260 lebende Stecklinge etc. anschlossen, so dass zu jener Zeit nahe an 2 Millionen Chinabäume auf allen Stufen der Entwicklung zu sehen waren, welche Anzahl in Betracht der offenbar von Jahr zu Jahr unverhältnissmässigen Zunahme gegenwärtig gewiss schon weit übertroffen worden seyn wird.

Nach den beiden neuesten Berichten von V. Gorkom (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1872 p. 249—254 und 289—297) über die beiden Quartale vom ersten Januar bis letzten März und vom 1. April zum letzten Juny 1872 endlich waren in den Plantagen auf Java sogar schon vorhanden von der

	Ende März	Ende Juny
Cinchona Calisaya	1,465909	1,499109
Cinchona Hasskarliana		
Cinchona succirubra	185242	186033
Cinchona caloptera		
Cinchona officinalis	303304	302104
Cinchona lancifolia	64837	71337
Cinchona micrantha	830	1030
	<hr/> 2,020122	<hr/> 1,059613

In dem einen halben Jahre hat demnach die Anzahl an Chinabäumen auf allen Stufen der Entwicklung wieder um 144111 Exemplare zugenommen, welche enorme Zunahme jedoch nicht alle Cinchona-Arten im gleichen Verhältnisse trifft, wie die Uebersicht leicht erkennen lässt.

Hierneben ist zu berücksichtigen 1) dass man die noch vorhandenen Exemplare von der Cinchona Pahudiana gar nicht mehr mitzählt, weil man die Cultur dieser Cinchone (Jahresb. für 1870 S. 116 und für 1871 S. 60) aufgegeben hat und die davon noch existirenden Bäume sich selbst überlässt, und nur noch auf Rinde ausbeutet, gleichwie man auch wohl in Zukunft hier und anderswo den Anbau der Chinabäume, welche nicht gut gedeihen wollen oder weniger werthvolle Rinden entwickeln (wie z. B. die Cinchona Calisaya), allmählig beschränken wird, um dagegen den der werthvolleren Chinabäume (z. B. der Cinchona officinalis) zu steigern (Jahresb. für 1871 S. 66); 2) dass zahlreiche Chinabäume durch Stürme, wilde Thiere und durch Ausbeutung ihrer Rinde verloren gehen, und 3) dass man fortwährend auch grosse Mengen von Samen und Pflänzlingen an Privatpersonen auf und ausser Java (Pasoeroean, Samarang, Manado, Madioen, Kediri, Kadoe, Rembang, Banjoemas, Lampong und der Westküste von Sumatra) vertheilt und versendet, um die Cinchonencultur möglichst zu verbreiten, über deren Erfolge aber noch keine specielle Nachrichten vorliegen.

Die Cinchonen gedeihen ferner in den Pflanzungen je nach dem Standort, terrestrischen, cosmischen und anderen unbekannten Einflüssen sehr ungleich gut und gehen sie auch in Folge derselben in *Spielarten* und in *hybride Formen* über, so wie sie in den letzteren Jahren auch von einer *Krankheit* befallen worden sind und durch diese in ihrer Entwicklung mehr oder weniger gestört werden.

Die *Spielarten* sind namentlich zahlreich vertreten bei der Cinchona Calisaya und der Cinchona officinalis, und scheint denen der letzteren Cinchone auch die

*Cinchona mirabilis* anzugehören, welche (Jahresb. für 1871 S. 58) kürzlich in Britisch-Indien entdeckt worden ist und den fabelhaften Gehalt von 13,5 Proc. Chinabasen enthalten soll.

Von *Bastard-Erzeugnissen* liefern die Cinchona Calisaya hybrida (Jahresb. für 1871 S. 58), welche auf Java aus der Cinchona Calisaya und Cinchona Pahudiana hervorgegangen ist, und

mehrere noch nicht benannte Cinchona-Formen, welche im Englisch-Ostindien erzeugt worden sind, bereits beobachtete Beispiele, über welche letzteren nachher ein Weiteres vorkommen wird.

Die genannten und bei ihrem ersten Auftreten einige Besorgnisse erregende *Krankheit* ist zwar den Chinabäumen gerade nicht lebensgefährlich und liegen selbst zahlreiche Beispiele einer völligen Befreiung davon vor, aber darum ist sie ihnen doch in ihrem natürlichen und kräftigen Aufwachsen hinderlich. Nach einer genauen Erforschung dieser Krankheit von Teijsmann, Scheffer und Moens, welche im Auftrage der Regierung die Pflanzungen besuchten, besteht dieselbe eigentlich in einer Erzeugung von parasitischen Pilzen, welche auch an anderen Bäumen auftreten, deren Art und Entstehen sie aber noch nicht aufzuklären vermochten, wiewohl Insecten den Chinabäumen auch nachtheilig gewesen seyn mögen. Zur Befreiung der Chinabäume von diesem Uebel hat man eine Besprengung derselben mit einer Abkochung von Tabacksblättern oder mit einer Lösung von einem Polysulphuretum calcium zwar etwas wirksam, aber ein systematisches Beschneiden der Chinabäume am erfolgreichsten befunden, in Folge dessen sich das Auftreten der vermeintlichen Krankheit sehr vermindert hat. Mit diesem Beschneiden haben sich aber auch noch 2 andere Vorthelle herausgestellt, wovon die eine darin besteht, dass man von den abgeschnittenen Zweigen die Rinde gewinnen kann, und der andere darin, dass die beschnittenen Bäume mehr Luft und Licht bekommen und in Folge dessen auffallend kräftiger vegetiren.

Aus einem Briefe von v. Gorkom theilt Soubeiran (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XVI, 313) die beiden folgenden erfreulichen Sätze mit:

„Unsere Cultur der Cinchonen glückt wundervoll und unsere Aerzte wenden die Rinden derselben und die Extracte daraus, besonders aber das *Quinum* (Jahresb. für 1871 S. 301) mit Erfolg an. Dank der kürzlich erfolgten Ernennung des Chemikers M. Moens zum Director der Fabrik, welche ich im Mittelpunkt der Plantagen errichtet habe, und hoffen wir sehr bald im Stande zu seyn, die Alcaloide direct zu erzielen, welche unsere Hospitäler beanspruchen“.

„Am letzten Mai wurden in Amsterdam 6000 Kilo von unseren Chinarinden öffentlich versteigert und zu einem Preis von 2 bis 3 Florins pro Pfund verkauft. Die merkwürdige Quelle dieser im Geruch und Farbe sehr feinen Rinden ist gesichert. Die jährlichen Ausgaben für die Bewirthschaftung der Pflanzungen werden schon jetzt durch die Production ausgeglichen, und noch vor 1876 werden alle früheren Kosten der Einführung dieser Cultur gedeckt seyn. Die Anzahl der einzelnen Pflanzungen fährt fort sich zu vergrössern, und sehr bald werden die javanischen Chinarinden mit den amerikanischen auf den europäischen Märkten in starke Concurrenz treten.“

Nach De Vry und Jobst sind jedoch nur 5800 Kilo in Amsterdam verkauft worden zu den verschiedensten Preisen, die sich in dem gleich folgenden Artikel „Handelssorten etc.“ specieller angeben finden. Uebrigens entsprechen die in denselben Artikel mitgetheilten Befunde der Rinden von Jobst den vorstehenden Angaben von v. Gorkom eben so gut, wie die von De Vry sehr ungünstig, worüber der folgende Artikel handelt.

*Handelssorten von Chinarinden aus Java.* Auf die erste nennenswerthe und in den Jahresberichten für 1870 S. 117 etc. und für 1872 S. 62 in Betreff der Abstammung und Beschaffenheit besprochene Sendung von 932 Pfund Chinarinden für den Handel aus Holländisch-Indien ist bereits ein zweites ungleich grösseres Quantum davon in Amsterdam eingetroffen und daselbst am 14. März d. J. öffentlich versteigert worden, nämlich von der

Cinchona Calisaya	33 Colli = 1970 Kilo
Cinchona Hasskarliana	10 „ „ 690 „
Cinchona Pahudiana	55 „ „ 2900 „
Cinchona officinalis	4 „ „ 190 „
Cinchona succirubra	2 „ „ 70 „

zusammen also 5800 Kilo oder 11600 Pfund, worüber De Vry (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1872 p. 225) und Jobst (Buchn. N. Repert. XXI, 321) genauere Mittheilungen machen. Verkauft wurden nach De Vry:

1. Von der *Cortex Cinchonae Calisayae* a) 1000 Pfund zu 110 bis 114, b) 400 Pfund zu 146 bis 165, c) 1600 Pfund zu 155 bis 157, d) 500 Pfund zu 158 bis 160 und e) 440 Pfund zu 157 bis 160 Cents pro 1 Pfund (100 Cents = 1 Holl. Gulden = 17 Sgr.).

2. Von der *Cortex Cinchonae Hasskarlianae* s. *Calisayae hybridae* (Jahresb. für 1871 S. 58) a) 500 Pfund zu 153 bis 154, 130 Pfund zu 160, c) 150 Pfund zu 191 und d) 600 Pfund zu 191 bis 193 Cents pro 1 Pfund.

3. Von der *Cortex Cinchonae Pahudiana* a) 1800 Pfund zu 102 bis 120, b) 400 Pfund zu 155 bis 159, c) 600 Pfund zu 159 bis 160 und d) 3000 Pfund zu 147 bis 161 Cents pro 1 Pfund.

5. Von der *Cortex Cinchonae officinalis* a) 120 Pfund zu 251, b) 120 Pfund zu 261 und c) 140 Pfund zu 263 Cents pro 1 Pfund.

5. Von der *Cortex Cinchonae succirubrae* die 70 Kilo oder 140 Pfund zu nur 100 Cents pro 1 Pfund.

Alle diese 5 Sorten von Chinarinden waren vortrefflich verpackt und hatten sie auch, mit Ausnahme der letzten rothen China, ein so schönes und verlockendes Ansehen, dass De Vry darin die Veranlassung zu den dafür bezahlten Preisen sucht, indem er bei der Prüfung mehrerer dieser Chinarinden den Gehalt an Chinabasen den Preisen nicht entsprechend fand. Er bekam nämlich aus der

*Cortex Cinchonae Calisayae* sub d in Summa 1,5 Procent Chinabasen, welche um 85°,8 nach Rechts rotirten, und worin nur



Spuren von Chinin (hier wie bei den folgenden Versuchen in der krystallisirbare Salze gebenden Naturform) enthalten waren, aus der sub b in Summa 2,1 Proc. Chinabasen, welche um 50° nach Rechts rotirten und deutlichere Spuren von Chinin auswiesen.

*Cortex Cinchonae Hasskarlianae* sub d in Summa 1,8 Proc. Chinabasen, welche um 17°,5 nach Rechts rotirten und wovon 0,4 Proc. Chinin waren.

*Cortex Cinchonae Pahudiana* sub d in Summa 0,74 Proc. Chinabasen, welche um 90° nach Links rotirten und worin nur Spuren von Chinin vorhanden waren, während Cinchonin darin vorwaltete und die starke Rotation nach Links bewirkte.

*Cortex Cinchonae officinalis* sub b in Summa 2,0 Proc. Chinabasen welche um 109 nach Links rotirten und 1,07 Proc. Chinin enthielten.

*Cortex Cinchonae succirubrae* 1,86 Proc. Chinabasen, welche um 39° nach Links rotirten aber nur 0,3 Proc. Chinin auswiesen.

De Vry bedauert sehr diese so unbefriedigenden Resultate, dass sie selbst denen, welche er von Rinden aus Britisch-Indien bekommen habe, weit nachständen, und weil nur die Rinde von der *Cinchona officinalis* in Zukunft eine Bedeutung zu versprechen scheine, da sie wenigstens 1 Procent Chinin liefere, wiewohl auch diese Menge viel geringer sey, wie er in derselben China von Ceylon gefunden habe. Da jedoch die *Cinchona officinalis* auf Java aus Samen von Ceylon hervorgegangen ist, und die Bäume daher weit jünger wie die auf Ceylon wären, so hofft De Vry, dass sich diese *Cinchona*-Art auch auf Java mit dem Aelterwerden noch besser entwickeln werde.

Als ein Curiosum hebt De Vry hervor, dass die in Verruf gekommene *Cinchona Pahudiana* (Jahresb. für 1871 S. 59) bei dieser einen Gelegenheit der Holländischen Regierung doch reichlich 8000 Holl. Gulden eingebracht habe.

Diese Abhandlung hatte De Vry zur Veröffentlichung zuerst nach London befördert, begleitet mit Proben der von ihm untersuchten Chinarinden an Howard für die Sammlung desselben oder für die der Pharmaceutischen Gesellschaft in London, welche derselbe aber der letzteren übermittelte. Daher ist die Abhandlung von De Vry mehrere Monate früher (wie in der citirten Holländischen Zeitschrift) in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 945“ erschienen, zugleich mit einer Nachschrift von Howard mit verschiedenen Bemerkungen zu De Vry's Abhandlung: Die Resultate des Verkaufs der neuen Sendung javanischer Chinarinden scheinen Howard die Ansichten zu bestätigen, welche er über dieselben häufig ausgesprochen habe. Die *Calisaya* darunter findet er weder im Ansehen noch in der Qualität mit der südamerikanischen *Calisaya* übereinstimmend, dagegen mit der bekanntlich an Chinabasen armen Rinde von der *Cinchona Pahudiana* im Werthe gleich. Dann erinnert Howard daran, dass er immer dahin gestrebt hätte, zwischen den wirklich verschiedenen und den einander nahe verwandten *Cinchona*-Arten, im practi-



schen Sinne genommen, gewisse Unterschiede aufzufinden, weil er sie als ein wichtiges Hülfsmittel zu einer Classification der Cinchonen betrachte, durch welche dann zugleich auch die pharmaceutischen und botanischen Kennzeichen mehr in Einklang (vergl. Jahresh. für 1867 S. 72) zu bringen seyen, dass er jedoch dadurch das gewöhnliche Loos von denen erfahren habe, welche verschlossenen gehaltenen Ohren unliebsame Thatsachen aufzudringen versuchten, worüber ihm nun aber die Ueberzeugung einen etwas dürftigen Trost gewähre, dass er die möglichst besten Rathschläge ertheilt gehabt hätte, und dass der gegenwärtige Zustand der Producte aus den Holländischen Cinchonen-Plantagen seine Prophezeiungen bestätigten.

Diesen höchst beklagenswerth erscheinenden Resultaten von De Vry gegenüber stehen nun aber die Ergebnisse, welche Jobst bei seiner Untersuchung derselben Chinarinden erhalten hat, und welche auf die Fortsetzung der Cinchonen-Cultur auf Java viel mehr mächtig belebend als wie entmuthigend einzuwirken geeignet auftreten.

Zunächst drückt derselbe seine Freude darüber aus, dass die Importeure dieses Mal die eingeführten Rinden mit ihrer Abstammung bezeichnet hätten und dass die Beschaffenheit der neu importirten Rinden einen grossartigen Fortschritt in dem Gedeihen der Chinabäume auf Java bekundeten. Die Differenz zwischen den Rinden der früheren und jetzigen Sendung findet Jobst so bedeutend, dass ihm eine Identificirung der ersteren damals nur durch Marken bezeichneten mit den letzteren auch heute noch die grössten Schwierigkeiten macht (Jahresh. für 1871 S. 62), und dass ihm durch die neue Sendung alle Zweifel beseitigt erscheinen, als ob die in Indien cultivirten Chinabäume jemals den Character der südamerikanischen bekommen könnten. Während die Rinden der vorhergehenden Sendung einen fahlen Anblick darboten, besitzen die Röhren einiger der neuen Rinden eine Stärke, Färbung und Rissigkeit, die Staunen erregen, und sind namentlich die Rinden von der *Cinchona Calisaya* und *C. Hasskarliana*, wenn auch nicht einer südamerikanischen gerollten *Calisaya-China*, so doch einer starken gerollten *Huanuco-China* im Aeusseren völlig ebenbürtig. Auch hat die Rinde der *Cinchona Pahudiana* mehr Farbe und Furchenbildung bekommen, während die Rinden von der *Cinchona officinalis* und *Cinchona succirubra* vermuthlich wegen ihrer grösseren Jugend sich noch weniger günstig präsentiren. Ueber die 5 Rindensorten gibt Jobst nun speciell Folgendes an: die

*Cortex Cinchonae Calisayae* bildet etwa 20 Centimeter lange und  $1\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Centim. im Durchmesser haltende Röhren. Die Rinde selbst 2 bis 3 Millimeter dick, aussen grau bis graubraun, mit wenigen Flechten besetzt, ohne Längsrünzeln, mit kaum bemerkbaren Querrissen, dagegen reichlich mit Korkwarzen besetzt, auf der Innenfläche rothgelb; auf dem Bruch eben, im Geschmack bitter. Jobst bekam daraus in Prosenten:

Chinin	1,10	Chinidin	0,12
(Schwefels. Chinin = 1,49)		Cinchonin	0,33
Amorphe Basen	1,36	Cinchonidin	0,48

*Cortex Cinchonae Hasskarlianae* besteht aus etwa 20 Centimetern langen, und 1 bis 2 Centimeter im Durchmesser haltenden Röhren. Die Rinde selbst 4 bis 5 Millim. dick, aussen meist weisslich grau, spärlich mit Flechten besetzt, mit wenig Längsrünzeln, aber mit vielen und zum Theil schön ausgesprochenen Querrissen versehen, auf der Innenfläche gelbroth, auf dem Bruch ziemlich eben. Geschmack bitter. Jobst bekam daraus in Procenten:

Chinin	0,50	Chinidin	0,11
(Schwefels. Chinin = 068)		Cinchonin	0,42
Amorphe Basen	0,68	Cinchonidin	0,81

*Cortex Cinchonae Pahudiana* repräsentirt etwa 20 Centimeter lange und 1 bis 1½ Centim. im Durchmesser haltende Röhren und beigemengte flache bis rinnenförmige Stücke. Die Rinde selbst 2 bis 3 Millimeter dick, aussen grau bis graubraun, spärlich mit Flechten besetzt, ohne Querrisse, aber mit Längsfurchen versehen, auf der Innenfläche rothgelb, auf dem Bruch ziemlich eben, der Geschmack mehr adstringirend und dann bitter. Jobst fand darin nach Procenten:

Chinin	0,13	Cinchonidin	1,17
(Schwefels. Chinin = 0,18)			
Amorphe Basen	0,77	Cinchonin Spuren	

*Cortex Cinchonae officinalis* stellt etwa 20 Centimeter lange und ½ bis 1½ Centim. im Durchmesser haltende, meist doppelt eingerollte Röhren vor. Die Rinde selbst 2 bis 3 Millimeter dick, aussen grau bis graubraun, reichlich mit Korkwarzen besetzt und eigenthümlich runzlich, ohne Längsfurchen, dagegen zum Theil sehr tiefe Querrisse. Auf der Innenfläche braungelb, auf dem Bruch eben. Geschmack bitter. Jobst erhielt daraus in Procenten:

Chinin	1,90	Cinchonidin	0,99
(Schwefels. Chinin = 2,58)			
Amorphe Basen	0,61	Cinchonin	0,23

*Cortex Cinchonae succirubrae* bestand aus Röhren ganz junger und noch wenig entwickelter Rindenstücke ohne Längsrünzeln und Querrisse, welche aussen eine braune und auf der Innenseite eine ziemlich dunkle Farbe hatten und nur wenig bitter schmeckten. Jobst besass davon zu wenig für eine Analyse, hofft aber bald mehr von der Rinde bekommen und damit die Analyse nachholen zu können.

Bei diesen Analysen nennt Jobst *Conchinin* und *Chinidin* die Basen, welche Ref. unter den Namen resp. *Chinidin* und *Cinchonidin* aufgeführt hat, um nach der im vorigen Jahresbericht S. 76 vorgelegten Erörterung consequent zu verfahren.

Andere aufgestellte Chinabasen konnte Jobst in diesen Rinden nicht auffinden, namentlich nicht Chinamin und Paricin.

Zu vergleichenden Betrachtungen schliesst Jobst den Resultaten dieser Analysen auch das Ergebniss der Prüfung einer elegirten echten *China huanuco convoluta* aus Südamerika an, woraus er nur 1,18 Procent Chinabasen bekam, die sich in 0,65 Cinchonin und 0,53 amorphe Basen theilen liessen.

Indem Jobst nun die Resultate seiner Analysen der neuen Chinarinden mit denen der entsprechenden Rinden von der vorhergehenden Sendung (Jahresber. für 1870 S. 118) vergleicht, findet er, dass die neuen Rinden sich zwar sämmtlich im Aeusseren gar sehr zu ihrem Vorthail verändert hätten, nicht aber alle zugleich auch entsprechend in ihrem Gehalt an Chinabasen, namentlich nicht an normalem Chinin vorangeschritten wären, indem er z. B. aus der Calisaya Nro. II und III das vorige Mal 3,5 Procent Chinabasen erhalten und darunter 1,7 Proc. Chinin gefunden habe, die neue Calisaya dagegen nur 3,39 Proc. Chinabasen mit nur 1,1 Proc. Chinin ausgewiesen hätte, während die Rinden von der *Cinchona Pahudiana* und noch auffallender von der *Cinchona officinalis* auch in dem Gehalt an Chinabasen einen correspondirenden Aufschwung darböten, die erstere, weil sie fast doppelt so viel (nämlich 2,07 Proc.) Chinabasen als das vorige Mal (nämlich nur 1,2 Proc.) ausgewiesen hätte, und die letztere, weil er darin gegenwärtig 3,73 Proc. Chinabasen und darunter 1,9 Proc. normales Chinin gefunden habe, den höchsten Gehalt, welchen er bis jetzt überhaupt in einer javanischen Chinarinde beobachtet hätte.

Das mit der Rinde von der *Cinchona officinalis* erhaltene Resultat glaubt Jobst damit erklären zu können, dass die das vorige Mal untersuchte Rinde von älteren, die jetzt analysirte Rinde aber von jüngeren Exemplaren des genannten Chinabaums gewonnen worden seyn könnte, und in der Voraussetzung, dass es sich damit so verhalte, beurtheilt er seine Resultate als eine Bestätigung der Angaben von Broughton über die Erfahrungen (deren Referat nachher folgen wird) an Chinabäumen in Englisch-Indien, nach welchen nämlich der Gehalt von Chinin in den Rinden der Chinabäume von einer gewissen, anscheinend schon früh erreichten Vegetationsperiode derselben an allmählig abnimmt, der an Cinchonidin dagegen relativ grösser wird.

Aus der Vergleichung der Resultate seiner Analysen von den javanischen Chinarinden mit dem der vorhin angeführten südamerikanischen Huanuco-China folgert Jobst ferner, dass jene in Rücksicht auf den Gehalt an Chinabasen schon jetzt reichlich alle Forderungen erfüllten, die man an Medicinal-Chinarinden zu stellen habe, und da nun die javanischen Chinarinden bereits ein ständiger Artikel im Arzneischatz geworden seyen, den die Apotheker wegen ihres Reichthums an Extractivstoffen hochschätzten, so glaubt er auch den Producenten den Rath geben zu sollen, fernerhin alle Bestrebungen auf die Gewinnung von Medicinal-Chinarinden zu richten und, wie bisher, alle Sorgfalt beim Schälen, Trocknen etc. auf die Erzielung derselben von schönem äusseren Ansehen und intacten Formen fortzusetzen und möglichst noch zu

steigern, um ihren Producten stete Abnahme zu sichern und höhere Preise für sie zu erreichen, bis die Production einmal einen Umfang angenommen habe, dass sie den Bedarf an Medicinalrinden (welchen Jobst zu einige Tausend Kolli pro Jahr veranschlagt) übertreffe, von welchem Augenblick an die Rinden im Preise sinken und dadurch auch ihre Verwendung zur fabrikmässigen Bereitung von Chinabasen ermöglichen würden.

Aus Jobst's Abhandlung erfahren wir endlich, dass er es ist, der die neue Importation von javanischen Chinarinden in Amsterdam dem bedeutenderen Theil nach zu den oben erwähnten Preisen käuflich auf sein Lager gebracht hat.

Aus diesen Mittheilungen geht nun aber ganz deutlich hervor, dass diese javanischen Chinarinden nicht bloss in Apotheken sondern auch in Fabriken zur Bereitung von Extract etc. bereits Eingang zu finden angefangen haben, und entsteht daher die Frage, ob solches ohne höhere Genehmigung geschehen darf, in so fern die neue deutsche Pharmacopoe keine speciellere Andeutung darüber darbietet. Eine solche Genehmigung dürfte aber wohl nicht eher zu erwarten seyn, als bis die trostlosen Resultate von De Vry und die höchst günstigen Ergebnisse von Jobst durch unpartheiische gründliche Nachprüfungen ausgeglichen und zu einer sicheren Kenntniss gebracht worden sind und, wenn diese günstig ausfallen sollten, bis auch Aerzte sich nach wiederholten und genau beobachteten Anwendungen damit einverstanden erklärt haben (vergl. die Angaben von v. Gorkom an Soubeiran S. 101 dieses Berichts). — Ueber die Plantagen der Chinabäume in

2. *Englisch-Indien* äussert sich der General-Inspector der Forsten in Indien Dr. Brandis (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 689), dahin, dass sich die Pflanzungen der Cinchonon schon fast zu Wäldern erhoben hätten, und dass es nicht lange mehr dauern werde, wo man die Chinabäume alle 6 oder 8 Jahre in ähnlicher Weise, wie in Deutschland, Schottland und anderswo die Eichbäume alle 15 oder 18 Jahre, zu kappen im Stande seyn würde, um von den abgehauenen Aesten die Rinde abzuschälen, worin wahrscheinlich das einfachste und vortheilhafteste Verfahren zur Gewinnung derselben bestehen dürfte.

Solche Angaben machen eine specielle Nachweisung des Bestandes an Chinabäumen ziemlich überflüssig, und ist auch darüber für die Plantagen bei Ootacamund auf den

a. *Neilgherries* in der Präsidentschaft Madras keine neue Mittheilung gemacht worden. Dagegen hat Broughton (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 705) die Chinabäume in den beiden Hauptpflanzungen *Dodabetta* und *Neddivuttum* mit grossem Eifer chemisch studirt und die dabei erhaltenen Resultate mitgetheilt, welche in theoretischer wie practischer Beziehung eben so interessant als wichtig erscheinen.

Zunächst stellte er sich die Aufgabe zu erfahren, wie sich der Gehalt an Chinabasen quantitativ und qualitativ in den Rin-

den mit dem Aelterwerden der Chinabäume verändern, und analysirte zu diesem Endzweck die Rinden der *ältesten* Exemplare von der

*Cinchona succirubra* in den auf einander folgenden Jahren 1868, 1869, 1870 und 1871 allemal im Mai, in welchem Monat die Rinden immer am reichhaltigsten sind, mit folgenden Resultaten für die trocknen Rinden nach Procenten:

	1868.	1869.	1870.	1871.
Summa der Chinabasen	6,74	7,43	7,60	7,85
Chinin	2,40	1,72	1,73	1,80
Cinchonidin und Cinchonin	4,34	5,71	5,87	6,05
Krystallisirtes schwefelsaures Chinin	2,21	1,51	1,40	1,15
Krystallisirtes schwefels. Cinchonin	3,85	4,92	4,60	4,30

Hier und nachher betrifft das *Chinin* seine Normalform und das *Cinchonidin* die dem Cinchonin angehörige Modification.

Während Broughton früher vermuthete, dass der summarische Gehalt an Chinabasen mit dem Alter der Bäume allmählig zunehmen und dann nach Eintritt eines Maximums allmählig wieder abnehmen werde, weisen obige Resultate offenbar nur ein allmähliges Steigen desselben aus, und aus vergleichenden Prüfungen der unter Moosbedeckung regenerirten Rinde dieser Cinchone glaubt Broughton folgern zu dürfen, dass die natürliche Rinde von 1871, wenn sie noch nicht den grössten Gehalt an Chinabasen erreicht haben sollte, sich diesem doch schon genähert habe.

Nach den Resultaten früherer Analysen (Jahresb. für 1867 S. 84) erwartete Broughton wohl eine Zunahme des summarischen Gehalts an Chinabasen, aber unter denselben auch eine gleichzeitige Verminderung des natürlichen Chinins; bis zu einem gewissen Grade erscheint diese Vermuthung wohl richtig, aber von diesem Grade an scheint der Gehalt an Chinin stationär zu bleiben.

Das dem Chinin zugehörige Chinidin scheint in dieser China nicht nur in unwesentlicher Menge vorzukommen oder auch nicht berücksichtigt zu seyn, wenigstens hat Broughton dasselbe gar nicht erwähnt und dasselbe gilt auch von Cinchonidin und einer amorphen Base, welche bekanntlich Howard und De Vry darin gefunden haben.

Dagegen tritt in dieser Rinde ein auffallend grosser Gehalt an Cinchonidin auf (Jahresb. für 1871 S. 66), indem er über die Hälfte von sämmtlichen Chinabasen beträgt, und der sich zu vermehren, allerdings aber auch wieder zu vermindern scheint, und merkwürdig ist dagegen die kleine Menge von natürlichem Cinchonin, wovon das Cinchonidin doch direct derivirt. Die relativen Mengen von Cinchonidin und Cinchonin sind leicht nach der Menge des schwefelsauren Cinchonidins in der obigen Uebersicht zu ermässigen, welche Broughton aus dem Gemenge beider Basen bekam.

Wesentlich abweichend in dem Gehalt an Chinabasen und in der Mischung derselben hat sich die Rinde von der

*Cinchona officinalis* herausgestellt, bei der es nur sehr schwierig ist, Mittel-Resultate zu erreichen, weil diese Cinchone eine grosse Neigung zu Spielarten besitzt und in vielen derselben auftritt. Sie und die vorhergehende *Cinchona succirubra* bewohnen den grössten Theil der Pflanzungen Dodabetta und Neddivuttum, und hat Broughton die Rinden aus beiden derselben von möglichst geeigneten Exemplaren der *Cinchona officinalis* gewählt, getrocknet, analysirt und nach Procenten daraus erhalten,

	Dodabetta				Neddivuttum	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Summa der Chinabasen	5,26	3,10	6,58	6,91	4,96	6,01
Chinin	3,48	1,62	4,18	4,71	3,03	4,19
Cinchonidin und Cinchonin	1,78	1,50	2,35	2,20	1,93	1,32
Schwefelsaures Chinin (kryst.)	3,25	1,64	4,17	4,80	3,14	4,24
Schwefels. Cinchonidin (kryst.)	2,04	1,14	1,57	1,60	1,05	1,39

Aus der *Dodabetta-Pflanzung* rührte die Rinde 1 von einem 6½, die Rinde 2 von einem 5¾-jährigen Baum, die Rinde 3 von dem ältesten und die Rinde 4 von einem schön gewachsenen Baum her, und aus der *Neddivuttum-Pflanzung* die Rinde 5 von einem 6¾ und die Rinde 6 von einem 6¼-jährigen schön gewachsenen Baum her.

Diese Resultate geben zwar über die Veränderung der Chinabasen mit dem Aelterwerden dieser Cinchone keinen Aufschluss, aber sie weisen doch aus, dass die Rinde der *Cinchona officinalis* selten einmal einen geringeren Gehalt, sondern vielmehr eine hervorragende Qualität besitzt, dass sie in beiden Pflanzungen ihren Gehalt an Chinabasen (beim Vergleich mit den Resultaten früher mitgetheilten Analysen) vergrössert hat, und dass diese Vergrösserung hauptsächlich durch Erzeugung von mehr Chinin bedingt ist, welche Base ihr den grössten Werth ertheilt. In dem summarischen Gehalt an Chinabasen nähert sie sich schon der der *Cinchona succirubra* und dürfte sie darin dieser allmähig wohl gleich kommen.

Wegen des reichen Gehalts an Chinin und wegen der Leichtigkeit, mit welcher daraus ein reines schwefelsaures Chinin fabricirt werden kann, eignet sich die Rinde der *Cinchona officinalis* zum Export nach Europa. Ein kleines Quantum davon hat Broughton schon zur Versendung nach England verpacken lassen, und hofft er von Zeit zu Zeit mehr nachfolgen zu lassen. Die schon häufiger und reichlicher nach Europa versandte Rinde der *Cinchona succirubra* besitzt zwar den grössten Gehalt an Chinabasen, aber diese bestehen gegen nur wenig Chinin vorzugsweise aus Cinchonidin, wenig Cinchonin und zufällig auch Chinidin, so dass sie in Indien die ausgedehnteste Verwendung finden wird, dagegen von europäischen Märkten in dem Maasse verdrängt werden dürfte, wie ihr auf denselben die Rinde von der *Cinchona officinalis* Concurrenz machen wird. — Nächst diesen beiden Cinchona-Arten ist die

*Cinchona Calisaya* ohne Zweifel die wichtigste Cinchone in den indischen Plantagen, in denselben aber auch diejenige, welche eine merkwürdig grosse Anzahl von Spielarten erzeugt, so dass sie fast jeden Habitus anzunehmen fähig erscheint, und es schwierig ist, sowohl für Analysen als auch für die auf deren Resultate gegründete zweckmässigste Cultur in der Zukunft eine geeignete Wahl davon zu treffen. Broughton hat nun die Stammrinde von 5 Formen, welche noch am meisten den natürlichen Character dieser Cinchonee an sich trugen, aus der Pflanzung Neddivuttum mit folgenden Resultaten nach Procenten für die trockne Rinde analysirt:

	1.	2.	3.	4.	5.
Summa der Chinabasen	3,95	3,93	5,28	4,16	5,36
Chinin	2,67	3,18	1,02	2,50	4,67
Cinchonidin und Cinchonin	1,28	0,75	4,26	1,66	0,69

Die zu früheren Analysen angewandte Rinde war von damals noch jungen Bäumen genommen, und weisen daher diese neuen Resultate von Rinden nun älterer Bäume schon deswegen eine wesentliche Zunahme der Chinabasen darin und im Allgemeinen eine sehr gute Qualität der Rinden aus, namentlich in Betreff des Gehalts an normalen Chinin in der Art, dass die Rinde der *Cinchona Calisaya* sich besser zur Fabrikation von Chinin eignet, wie die der *Cinchona succirubra*, besonders die von der Form, welche das unter 5 aufgeführte Resultat ergeben hat, und welche daher für die Pflanzungen am besten geeignet erscheint. Broughton bedauert es daher, dass gerade von dieser Form zur Zeit noch keine grössere Menge angebaut worden ist, und es daher zweifelhaft bleibt, ob davon nun bald schon eine erhebliche Quantität von Rinde zu liefern seyn wird. Ausser den 5 hat Broughton auch die Rinde von noch mehreren anderen Varietäten der *Cinchona Calisaya* analysirt, aber mit weniger günstigen Resultaten, die er deshalb nicht mittheilt.

Hieran schliesst Broughton noch mehrere interessante Resultate von allgemeiner physiologischer Bedeutung, welche er bei seinen fortwährenden Studien über das vegetative Leben der Cinchonen in den Pflanzen gemacht hat, nämlich über den Einfluss, welchen eine ungleiche Temperatur an verschiedenen hochbelegenen Standörtern, ungleich intensives Sonnenlicht und eine verschiedene Wetterseite auf die Erzeugung von Chinabasen in den Rinden derselben ausüben.

Für die schon früher bei der *Cinchona succirubra* und *C. officinalis* gemachte Erfahrung, dass in den Rinden derselben an mittelwarmen Localitäten weniger Chinin erzeugt werde, als wie innerhalb gewisser Grenzen an hoch belegenen Standörtern, hat er jetzt eine weitere Bestätigung gefunden, und zwar in den ungleichen Resultaten, welche er bei der Analyse der Rinde von der *Cinchona peruviana* bekam, je nachdem diese *Cinchona* in der niedriger belegenen Pflanzung Neddivuttum oder an einem hohen Platz in der Dodabetta-Pflanzung, wo sie wegen zu starker Kälte



nur schwierig fortgebracht werden konnte, aufgewachsen war. Die trockne Rinde ergab nämlich in Procenten aus der Pflanzung:

	Neddivuttum:	Dodabetta:
Summa der Chinabasen	6,25	2,06
Chinin	—	0,79
In Aether lösliche Basen.	0,41	—
Cinchonidin	2,00	1,27
Cinchonin	3,84	—
Kryst. schwefelsaures Chinin	—	0,67
Kryst. schwefelsaures Cinchonidin	1,80	0,94

Ein Blick auf diese Resultate weist sogleich eine merkwürdige Differenz sowohl in der Summe der Chinabasen als auch in der Mischung derselben aus. An dem niedrigeren Standort erzeugt diese Cinchonen mithin viel mehr Basen, die aber fast nur aus Cinchonin und Cinchonidin bestehen, und wohl eine in Aether lösliche Base einschliessen, welche aber kein normales Chinin ist, während sie dieses letztere an dem höher belegenen Orte, wenn auch nicht in bedeutender Menge, so doch wirklich erzeugt, und dabei auch im Aeusseren mehr ein Ansehen der Rinde von der *C. succirubra* als das einer grauen *China* annimmt.

Im Jahresberichte für 1867 S. 85 habe ich ferner angeführt, dass Broughton in den unter Moosbedeckung regeferirten Chinarinden erheblich mehr, in der von der *Cinchona officinalis* sogar fast doppelt soviel, Chinabasen gefunden habe, wie in den natürlich erzeugten Rinden, welcher vergrösserte Gehalt bei der *Cinchona officinalis* nur unerheblich, aber bei der *Cinchona succirubra* fast ausschliesslich eine Mehr-Erzeugung von Cinchonidin und Cinchonin begründet erschien, und er schon damals annehmen zu können glaubte, dass hierbei das auf die lebenden Bäume einwirkende Sonnenlicht eine abändernde Rolle spiele, wie solches nach Pasteur's Angaben (Jahresb. für 1853 S. 115) welche er mit reinen Chinabasen nachprüfte und richtig befand, nicht unwahrscheinlich aussehe. Diese Frage hat er nachher dadurch aufzuklären gesucht, dass er lebende Stämme, anstatt mit Moos durch Umwickeln mit schwarzer Leinwand und mit Stanniol möglichst vom Sonnenlicht abschloss und die Rinde davon dann nach 6 bis 10 Monaten analysirte, wobei er daraus allerdings 3 Proc. Chinabasen mehr bekam, als in der Rinde der dem Lichte ausgesetzten Bäume, welcher Mehrbetrag aber auch hier durch eine Erzeugung von weit mehr Cinchonidin und Cinchonin als von normalen Chinin herrührte. Hieraus folgt offenbar ein wesentlicher Einfluss des Sonnenlichts auf die Erzeugung der Chinabasen in den Rinden lebender Cinchonen, und zwar speciell 1) dass die Rinden im Dunkeln den grössten Gehalt an Chinabasen erzeugen, vorausgesetzt, dass die Laubkronen der Chinabäume dem freien Verkehr mit Luft und Licht ausgesetzt bleiben, 2) dass dieser grössere Gehalt vorzugsweise von einer Mehrerzeugung von Cinchonidin und Cinchonin bedingt wird, während in den ohne jede künstliche Abschliessung des Lichts erzeugten Rinden eine allmä-



lige Vermehrung des Chinins erfolgt, dagegen die Menge des Cinchonins abnimmt und die des Cinchonidins fast ganz verschwindet, und 3) dass eine Regeneration der Rinden unter Moosbedeckung, wodurch die Luft nicht abgeschlossen, aber der Zutritt des Lichts sehr gehindert wird, für die Production von Chinin keine besonderen Vortheile gewährt.

Da nun das Sonnenlicht auf alle Seiten eines Baums nicht gleich einzuwirken vermag, so hat Broughton, um den davon abhängigen Einfluss kennen zu lernen, nun auch die Rinde von der Nord- und Südseite desselben Baums analysirt und daraus nach Procenten erhalten von der

	Nordseite	Südseite
Summe der Chinabasen	3,18	3,80
Chinin	0,62	1,40
Cinchonidin und Cinchonin	2,56	2,40

Eine von der Südseite eines Chinabaums entnommene Rinde ist demnach werthvoller, wie die von der Nordseite.

Während endlich Broughton die im Vorhergehenden erwähnten zahlreichen aus Samen emporsteigenden Varietäten der Chinabäume beobachtend verfolgte, hat er auch den hybriden Erzeugnissen (Jahresb. für 1870 S. 123 und für 1871 S. 58) von denselben eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Das erste unzweifelhafte Beispiel betraf ein Kreuzungsproduct von der *Cinchona succirubra* und *Cinchona micrantha*, ein schönes Bäumchen, welches aus Samen der *C. succirubra* erzeugt unter einem Exemplar der *C. micrantha* beobachtet wurde, und dessen Rinde bei der Analyse von Chinabasen eine Quantität auswies, welche zwischen die von beiden Cinchonon fiel. Seitdem hat Broughton noch viele andere Bastarde entdeckt, besonders von der *Cinchona succirubra* und *officinalis*, die sich aber sämmtlich bei der Analyse nicht auszeichneten, sondern eine niedrige Mittel-Qualität ihrer beiden Eltern ergaben. In dieser grossen Neigung zu Bastarden glaubt Broughton eine Erklärung der zahlreichen Varietäten von Cinchonon gefunden zu haben, welche von Seiten der Botaniker dafür aufgestellt worden seyen, nach der neuesten Classification nämlich nahe 80 gegen 43 wahre Species. Die Bastarde in den Pflanzungen stellen sich häufig so dar, dass ein Botaniker, der ihre Entstehung nicht beobachtete, sie gewiss für eigne Species erklären würde, und dürften daher auch wohl manche aufgestellten Species nur südamerikanische Hybriden seyn, in Folge dessen Broughton diese Verhältnisse den Botanikern bei neuen Classificirungen sehr der Beachtung empfiehlt.

Aus diesem Grunde ist es auch erheblichen Unsicherheiten unterworfen, dass der Same einer *Cinchona*-Art in der Umgebung anderer Chinabäume seinem Ursprung völlig gleiche Individuen hervorbringt.

Diese wichtigen Nachrichten von Broughton sind von Howard (Pharmac. Journ. and Transact. S. 3 II, 724—727 in wis-

senschaftlicher und practischer Beziehung gutachtlich besprochen worden, worauf ich hier hinweise.

Baudrimont (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XV, 67) hat von einer Chinarinde aus engl. Indien die grosse Menge von 37,5 Proc. Extract bekommen. Die Rinde war noch jung, hatte ein eigenthümliches und von dem der amerikanischen Chinarinden sehr abweichendes Ansehen und lieferte bei der Analyse 5,45 Proc. schwefelsaurer Chinabasen, von denen 1,0 Proc. schwefelsaures Chinin war. Die Rinde scheint also wohl von der *Cinchona succirubra* gewonnen zu seyn. — Die grosse Menge von Extract sucht Marais aus dem jugendlichen Zustande zu erklären.

Die Referate über die Cinchonen-Pflanzungen auf *Java* und auf den *Neilgherries* glaubte Ref. ausführlich verfassen zu müssen, weil wohl jeder Gebildete gerne eine genauere Kunde von dem Zustande und den Erfolgen so grossartiger und verdienstvoller Unternehmungen nehmen wird, und weil aus beiden Plätzen die Rinden der angebauten Cinchonen bereits in den europäischen Handel gekommen sind und ferner in noch immer grösserer Menge kommen werden, so dass jeder Apotheker beim Begegnen, so weit wie jetzt erst möglich, eine sichere Kenntniss von der Beschaffenheit und dem Werth derselben haben muss. Ueber die Pflanzungen in den Thälern von Rungbee etc. im British-Sikkim (Jahresb. für 1871 S. 68 und 70) bei

b. *Darjeeling* in Bengalen hat ferner der gegenwärtige Director des botanischen Gartens und der genannten Cinchonen Plantagen in Bengalen King „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 302 und 324) einen ganz speciellen und sehr erfreulichen Bericht erstattet, wonach sich die im vorigen Jahresberichte mitgetheilten Angaben und Befürchtungen von Clarke und M'Jvor nicht bestätigt ausweisen. Es werden wohl einzelne Chinabäume durch Krankheiten mehr oder weniger zerstört oder im Wachsthum aufgehalten, aber darum waren in den Pflanzungen am 1. April 1872 doch schon von der

<i>Cinchona succirubra</i>	2000000
<i>Cinchona Calisaya</i>	235000
<i>Cinchona micrantha</i>	29667
<i>Cinchona officinalis</i>	125000
<i>Cinchona Pahudiana</i>	5092
<i>Cinchona Pitayensis</i>	40

---

2394799

Exemplare auf allen Stufen der Entwicklung vorhanden, und werden die älteren Bäume davon auch bereits auf Chinarinden ausgebeutet, von denen z. B. vom 1 April 1871 bis 1 April 1872 in London schon 7016 Pfund ausgelesener Waare veranctionirt wurden. Wie ferner der erst jüngst (Jahresb. für 1871 S. 71) erwachte Sinn für den Anbau der Chinabäume auf

c. *Ceylon* im Wachsen begriffen ist, weist am besten eine Notiz im „Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 1036“ aus, worin nämlich mitgetheilt wird, dass eine einzige Firma auf Ceylon die englische Regierung um Ueberlassung von 350000 Pflanz-

lingen der *Cinchona officinalis* aus ihren Plantagen in Indien er-  
sucht habe, und zwar in Folge eines Preises von 3 Schilling und  
3 Pence (nahe 33 Sgr.) pro Pfund, womit eine von ihr importirte  
unausgelesene Portion China von der genannten Cinchone in Lon-  
don bezahlt worden war. Der aus Broughton's Analysen fol-  
gende Werth der Rinde von der *Cinchona officinalis* ist mithin  
schon weiter bekannt und Ursache geworden, dass man den Pflan-  
zungen dieser *Cinchona* in der Folge eine entsprechende grössere  
Ausdehnung geben wird, als bisher der *Cinchona succirubra*. —  
Aus der Pflanzung auf

3. *Jamaica in Westindien* hat Howard Pharmac. Journ. and  
Transact. 3 Ser. III, 83) durch den Kron-Agenten Sargeant 6  
verschiedene Chinarinden zur Prüfung und Beurtheilung zugesandt  
erhalten. 5 Proben gehörten der *Cinchona Calisaya*, *C. officina-  
lis*, *C. succirubra*, *C. micrantha* und *C. Pahudiana* an, welche als  
4 bis 6 Zoll hohe Pflänzlinge in den botanischen Garten auf Ja-  
maika verpflanzt und zur Zeit der Abnahme ihrer Rinde etwa  
3½ Jahr alt waren, und die sechste Probe war zwar auch von der  
*C. succirubra*, aber aus einer „Cold Spring“ genannten Localität  
und bereits etwa 8 Jahre alt.

Im Allgemeinen hat Howard diese Rinden für die beabsich-  
tigte Cultur der Cinchonen auf Jamaika sehr befriedigend gefun-  
den, indem sie bei der Analyse einen in Rücksicht auf ihre Ju-  
gend sehr günstigen Gehalt an Chinabasen herausstellten, wiewohl  
deren Mischung darauf hinzudeuten scheint, dass sich einige der  
dort allein nur vorhandenen 5 Cinchonen für die dortigen Ver-  
hältnisse besser eignen als andere.

Die Rinde der *Cinchona Calisaya* lässt entschieden am mei-  
sten erwarten und besass jetzt schon einen Gehalt an Chinin, der  
sie zur Fabrication desselben befähigt, was entweder der vorhan-  
denen Form von der genannten Cinchone oder einem günstigeren  
Klima, wie in Ostindien zuzuschreiben ist.

Die Rinde der *Cinchona officinalis* muss ihr gegenübergestellt  
werden, wahrscheinlich weil man diese Cinchone nicht auf einen  
hinreichend hohen Standort gebracht hat.

Die Rinde der *Cinchona succirubra* aus dem botanischen  
Garten war der in Ostindien ähnlich, dagegen die von „Cold  
Spring“ dünn, anscheinend langsam sich entwickelnd, aber sonst  
auch von guter Qualität, und enthielt Chinin, Cinchonin und Cin-  
chonidin zu ungefähr gleichen Proportionen, neben einer sehr  
reichlichen Menge von einer eigenthümlichen Chinagerbsäure.

Die Rinden von der *Cinchona micrantha* und *C. Pahudiana*  
besaßen einen gleichen aber geringeren Werth als die vorherge-  
henden; die erstere enthielt jedoch mehr Chinin und weniger Cin-  
chonin wie gewöhnlich, und die der *C. Pahudiana* ungefähr eben  
so viel Chinin und Cinchonin aber mehr Cinchonidin.

Aus Nachrichten, welche Gomes im „Journ. da Sociedade  
das scienc. med. de Lisboa 1872 p. 125“ gibt und daraus von

Ullersperger im „Buchn. N. Repert. XXI, 419“ mitgetheilt werden, erfahren wir, dass man bei

4. *Coimbra in Portugal* schon 1865 Versuche zu einer Acclimation der *Cinchona succirubra* und *C. Condaminea* gemacht habe, dass es aber nach wiederholten Misslingen derselben erst dem Director des botanischen Gartens in Coimbra Göze völlig gelungen sei, von Hooker erhaltenen Samen zum Treiben zu bringen und üppig vegetirende Bäume zu erzielen. Wir dürfen also auch in diesem Lande wohl eine neue Cinchonen-Pflanzung erwarten. — Nach einer Mittheilung im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 227“ scheint man dagegen die Cultur der Cinchonen auf

5. *St. Helena* wieder zu vernachlässigen, wiewohl es sich bereits (Jahresb. für 1871 S. 71) herausgestellt hatte, dass diese Insel in Rücksicht auf Klima etc. den Cinchonen höchst günstig ist, indem die angepflanzten Chinabäume sich auf derselben völlig gesund, rasch und höchst kräftig entwickeln, und mehrere derselben schon eine Höhe von  $8\frac{1}{2}$  Fuss und einen Umfang von 8 bis 9 Zoll erreicht haben. — Auch scheint

6. *Australien* für die Cultur der Chinabäume ein gut geeigneter Welttheil zu seyn, wenigstens berichtet Dr. Müller (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 648), dass an einem geschützten Platze in dem botanischen Garten zu Melbourne eingepflanzte Chinabäumchen die kalte Jahreszeit ohne Bedeckung sehr wohl überstanden hätten, obwohl die Temperatur zuweilen mehrere Grade unter dem Gefrierpunkt gefallen war, und ist er daher der Ansicht, dass die Cultur in den wärmeren und geschützteren Wäldern von Victoria, zumal in dem Thale von Dandenong wohl Aussicht auf Erfolg darbiete, weil da die Temperatur noch einen Grad über dem Gefrierpunkte gefunden worden sey, wo dieselbe auf dem Observatorium zu Melbourne auf  $28^{\circ}$  F. darunter gefallen war.

d. *Bestandtheile der Chinarinden*. Auf Veranlassung von De Vry hat Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 765) die Chinabase, welche er als eine neue betrachten zu müssen glaubte, wie im vorigen Jahresberichte S. 73 referirt worden ist, mit dem

1. *Chinin* von Pasteur (Jahresber. für 1853 S. 110) verglichen und sie damit als völlig identisch befunden, in Folge dessen sie also eine bereits schon bekannt gewesene isomerische Modification von Chinin betrifft. Bei dieser Gelegenheit hat Howard weiter ausgedehnte Versuche angestellt und durch dieselben mehrere Probleme in unserem Wissen über die Chinabasen aufgeklärt.

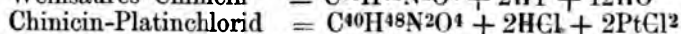
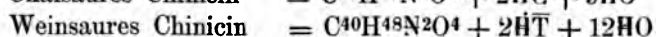
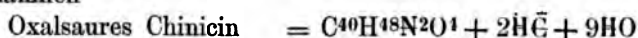
Zunächst folgert er aus seinen Versuchen, gleichwie schon Pasteur, dass an der Erzeugung des Chinicins aus dem Chinin die höhere Temperatur zwar einen wichtigen Antheil habe, dass aber auch der glasig harzige Zustand einen reellen Einfluss dabei ausübe. Erhitzt man z. B. die Lösung eines Chininsalzes in Was-

ser in einer verschlossenen Röhre selbst über die Temperatur hinaus, als bei welcher unter den von Pasteur angegebenen Umständen die Verwandlung in Chinicin vollkommen erfolgt, so findet man doch nur eine sehr geringe Menge davon umgewandelt. Fügt man ferner der Lösung einen grösseren Ueberschuss an Säure zu und erhitzt sie dann in gleicher Weise, so geht die Umwandlung allerdings wohl vor sich, aber weit träger, wie nach Pasteur's Vorschrift, die ich hier nach den citirten Jahresberichte als bekannt voraussetze. Erhitzt man endlich schwefelsaures Chinin, wie solches De Vry empfohlen hatte, mit Glycerin, so erzeugt sich kein Chinicin, vielleicht wegen der schweren Löslichkeit des Salzes in dem Glycerin.

Howard hat dann durch Versuche erwiesen, dass das Chinidin unter denselben Umständen, wie wahres Chinin, in Chinicin umgewandelt wird, und dass das daraus erzielte Chinicin vollkommen mit dem aus wahren Chinin identisch ist, woraus zu folgen scheint, dass das normale Chinin bei seiner Verwandlung zunächst in Chinidin und dann erst in das Chinicin übergehe, was aber nicht specieller ermittelt worden ist.

Hierauf hat Howard den von Pasteur gar zu knapp bemessenen Eigenschaften des Chinicins noch einige weitere hinzugefügt, welche die von ihm bereits darüber angegebenen und im vorigen Jahresberichte mitgetheilten Verhältnisse theils weiter constatiren und theils sich an dieselben anschliessen:

In allen Fällen der künstlichen Erzeugung tritt das Chinicin gelb gefärbt auf und scheint demselben diese Farbe eigen (inherent) zu seyn. An und für sich ist es unkrystallisirbar, auch sind die meisten Salze davon nur schwer zu krystallisiren, so dass nur die Salze mit der Oxalsäure und Weinsäure, so wie das Doppelsalz mit Platinchlorid verhältnissmässig leicht krystallisiren und dadurch rein erhalten werden können. Diese 3 Salze gaben bei ihren Elementar-Analysen eine völlig gleiche Zusammensetzung, ob das Chinicin aus Chinin oder aus Chinidin hervorgebracht worden war, nämlich



In der elementaren Zusammensetzung weichen also die beiden ersten Salze von den entsprechenden des Chinins und Chinidins nur durch einen verschiedenen Wassergehalt ab, während das Platindoppelsalz eine damit gleiche Constitution darbietet. — Das weinsaure Salz krystallisirt in strahligen Nadeln, schmilzt leicht beim Erhitzen, verliert bei  $+50^\circ$  schon 8 Atome Wasser und dann bei  $+140^\circ$  unter Schmelzen und schwacher Färbung die noch übrigen 4 Atome.

Das Rotationsvermögen des reinen Chinicins in alkoholischer Lösung fand Howard  $= 39^\circ$  und das des oxalsauren Chinicins in saurer Lösung  $= 13^{\cdot}4$  bis  $14^\circ$  nach Rechts (die Wirkung des

Chinins und Chinidins auf dem polarisirten Lichtstrahl ist im vorigen Jahresbericht S. 92 angegeben worden.

Hieran reihte sich endlich die Frage, ob nicht auch die amorphe Base, welche von Howard selbst und namentlich von De Vry bei ihren Analysen in vielen Chinarinden, deren Resultate in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte besonders in dem für 1871 S. 63 etc. etc. mitgetheilt worden sind, und vom Letzteren reichlicher im sogenannten *Chinoidin* (Jahresber. für 1866 S. 91 und 281) gefunden wurde, ebenfalls nur dieses Chinicin seyn könnte, wie solches De Vry schon früher (Jahresb. für 1866 S. 91) vermuthungsweise ausgesprochen hatte, wobei sie derselbe ziemlich entschieden für ein natürliches Product in den Rinden der Chinabäume erklärte, während man bis dahin nach den Angaben von Pasteur (Jahresber. für 1853 S. 110 und 115) nur annehmen zu dürfen glaubte, dass sie in dem Chinoidin durch Wärme und in den Chinarinden durch den Einfluss der Sonne beim Trocknen aus Chinabasen erzeugt werde.

Zur Entscheidung dieser eben so schwierigen wie wichtigen Frage stellte Howard die betreffende unkrystallisirbare Base aus Chinodin möglichst rein dar, um sie experimentell mit dem nach Pasteur's Vorschrift dargestellten Chinicin zu vergleichen, und das Resultat besteht darin, dass die amorphe Base aus den Chinoidin dieselbe elementare Zusammensetzung besitzt, wie Chinin, Chinidin und Chinicin, aber in der Eigenschaft nicht völlig damit übereinstimmt. Sie besitzt zwar dasselbe Rotationsvermögen nach Rechts, wie das Chinicin und nach einer Analyse ihres Platindoppelsalzes sowohl eine gleiche Zusammensetzung und ein gleiches Atomgewicht, wie dasselbe, ist auch völlig unkrystallisirbar, zeigte sich aber ganz unfähig mit Säuren krystallisirte Salze hervorzu- bringen, selbst nicht mit Oxalsäure und Weinsäure, so wie auch ihr Platindoppelsalz nur als ein amorphes Pulver auftritt. Indem es nun Howard als sehr unwahrscheinlich ansieht, dass diese Unkrystallisirbarkeit der Salze durch Beimischung eines fremden Körpers bedingt sey, und da er fand, dass die krystallisirten Salze des Chinicins auch durch Erhitzen bis zur Zerstörung eines Theils von derselben ihre Krystallisirbarkeit nicht verlieren, so glaubt er die in Rede stehende amorphe Base noch nicht mit dem Chinicin für völlig identisch erklären zu dürfen, sondern er scheint sie vielmehr für eine neue isomerische Modification von Chinin anzusehen, hat derselben aber noch keinen kennzeichnenden Namen gegeben. Sollte sich übrigens einmal herausstellen, dass sie eigen- thümlich ist, so könnten wir sie zweckmässig

*Chinilin* nennen, und dann würden von dem Atomcomplex  $= C^{10}H^{18}N^2O^4$  vier isomerische Formen existiren, das primitive *Chinin*, das *Chinidin*, das *Chinicin* und dieses *Chinilin*, indem die 3 letzteren wegen der gleichen elementaren Zusammensetzung nicht als selbstständige Chinabasen angesehen werden können, sondern isomerisch vom wahren Chinin deriviren.

Hierbei könnte man jedoch noch wohl die Frage aufwerfen, ob auch die amorphe Base, welche De Vry (Jahresb. für 1866 S. 90) aus verschiedenen Chinarinden unter Umständen bekam, die bei der Isolirung daraus eine künstliche Erzeugung völlig ausschliessen, mit der amorphen Base aus dem Chinidin vollkommen identisch sey? Nach dem, was De Vry darüber bereits mitgetheilt hat, nämlich dass sie ein Rotationsvermögen nach Rechts besitze und dass keine krystallisirte Salze davon herzustellen seyen, will es jedoch scheinen, dass sie mit der amorphen Base aus Chinoïdin nicht völlig übereinstimme und daher ebenfalls kein Chinoïdin sey, wofür sie De Vry in jüngster Zeit angesprochen hat, worüber wir aber wohl bald eine Entscheidung zu erwarten haben, indem er mir anfangs December 1871 brieflich mittheilte, dass er sich mit der Vergleichung einer von Pasteur bereiteten und angefangenen Probe des Chinicins mit der von ihm aus Rinden erhaltenen amorphen Base beschäftige, wie er nachher auch im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 642“ angibt.

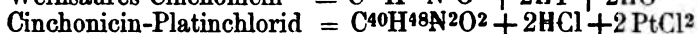
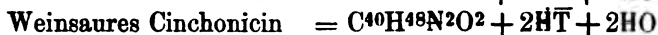
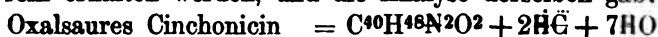
Gleichzeitig hat Howard seine Versuche auch auf das von Pasteur (Jahresb. für 1853 S. 111) künstlich aus Cinchonin dargestellt, aber gar zu kurz characterisirte

2. *Cinchonicin* ausgedehnt und dabei die Existenz desselben wenigstens so constatirt, dass wir es nun entschieden als eine eigne Modification dem Cinchonidin (Jahresb. für 1865 S. 152) anzureihen haben.

Howard hat nämlich gezeigt, dass es unter den von Pasteur angegebenen Umständen, die ich hier nach dem citirten Jahresberichte als bekannt voraussetze, nicht bloss aus dem primitiven Cinchonin sondern auch aus dem dieser Base als Modification angehörenden Cinchonidin von völlig gleicher Beschaffenheit und Zusammensetzung erzeugt wird, mithin der für Cinchonin und Cinchonidin bekannten Formel  $C^{40}H^{48}N^2O^2$  entspricht und daher keine selbstständige Chinabase ist. Die isomerische Verwandlung des Cinchonins in Cinchonicin scheint übrigens leichter zu erfolgen, wie die des Chinins in Chinicin, denn wiewohl beim Erhitzen des schwefelsauren Cinchonins mit Wasser in einer verschlossenen Röhre nur unerhebliche Mengen davon entstehen und die Verwandlung unter denselben Verhältnissen mit einem Zusatz von Schwefelsäure ebenfalls auch nur langsam vor sich geht, so findet dieselbe doch beim Erhitzen mit Glycerin, wodurch Howard kein Chinicin hervorbringen konnte, vollkommen statt. Howard hat bei dieser künstlichen Erzeugung nachgewiesen, dass das Cinchonidin unter gleichen Umständen Cinchonicin von völlig derselben Beschaffenheit und Zusammensetzung liefert, wie normales Cinchonin, so dass es fast scheinen will, wie wenn das letztere bei seiner Verwandlung sich zunächst in Cinchonidin und erst dann in Cinchonicin umforme, ähnlich wie ich solches auch bei dem Uebergange des Chinins in Chinicin vermuthungsweise ausgesprochen habe. Die Erzeugung des Cinchonicins aus sowohl

Cinchonin als auch aus Cinchonidin ist ebenfalls immer mit gelber Färbung begleitet.

Das Cinchonin ist für sich und in seinen Salzen dem Chinin sehr ähnlich; es ist ebenfalls amorph, löst sich in Aether auf und bleibt beim Verdunsten desselben in Gestalt eines dicken öligen Liquidums zurück. Die Salze desselben sind meist gar nicht oder nur undeutlich krystallisirbar, aber die Salze mit Oxalsäure und Weinsäure, so wie das Platinchlorid-Doppelsalz können, wiewohl wegen ihrer etwas leichteren Löslichkeit als die von Chinin entsprechend etwas schwieriger, gut krystallisirt und daher rein erhalten werden, und die Analyse derselben gab:



Die Zusammensetzung derselben ist also der von Chinin völlig analog, nur dass der Wassergehalt in den beiden ersteren ein anderer ist.

Das Rotations-Vermögen des reinen Cinchonins in alkoholischer Lösung fand Howard =  $48^\circ$  bis  $48.4^\circ$  und das des oxalsauren Cinchonins in saurer Lösung =  $17.9^\circ$  bis  $18^\circ$  nach Rechts (die Wirkung des Cinchonins und Cinchonidins auf polarisirtes Licht ist im vorigen Jahresberichte S. 92 angegeben worden).

Dass das Cinchonin auch schon natürlich gebildet vorkommen kann, hat Howard bekanntlich (Jahresb. für 1868 S. 75) schon früher bei der Analyse der Rinde von der cultivirten *Cinchona succirubra* gefunden.

3. *Chinamin* ist eine ganz neue Chinabase, welche Hesse (Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin V, 265) in der Rinde der in Englisch-Indien cultivirten *Cinchona succirubra* entdeckt hat. In dieser Rinde fand Derselbe viel Chinidin (worunter Hesse aber wohl nur Cinchonidin versteht — Jahresb. für 1865 S. 152), etwas Chinin und in wechselnder Menge noch andere Chinabasen und darunter das Chinamin.

Abgesehen von dieser neuen Base haben bekanntlich De Vry und Howard schon früher (Jahresb. für 1868 S. 75) ein ähnliches Resultat erhalten, welches entschieden ausweist, dass die *Cinchona succirubra* bei der Cultur eine für den Handel so werthlose Rinde hervorbringt, wie man solches nach ihrer bekannten Bedeutung in der natürlichen Chinazone und nach dem früher (Jahresb. für 1866 S. 82) in kleineren Proben überraschend gross gefundene Gehalt an Chinabasen nicht hätte erwarten sollen und um so mehr zu beklagen hat, als diese *Cinchona* in der neuen Heimath ganz vortrefflich gedeihet und daher in den Pflanzungen bereits viel zahlreicher als alle anderen vertreten ist. Es ist jedoch nicht die Summe von allen Chinabasen, welche, wenn auch bei Weitem nicht so gross wie früher angegeben, die Rinde der *Cinchona succirubra* aus den Pflanzungen für den Handel sehr werthlos macht, sondern es ist gerade die geringe Menge von normalem Chinin unter jenen Basen, in Folge welcher man die bis-



her sehr bevorzugte Bewirthschaftung der Plantagen mit der *Cinchona succirubra*, wofern sich dieselbe nicht mit der Zeit noch günstiger gestalten sollte, wenigstens auf den Neilgherries in Ostindien sehr zu beschränken und auf andere gute und durch die Cultur nicht so degenerirende Chinabäume zu übertragen Veranlassung haben dürfte. Merkwürdig ist es, dass auch die in der natürlichen Chinazone so werthvolle *Cinchona Calisaya* bei der Cultur in ganz analoger Art degenerirt (Jahresb. für 1871 S. 64), wie die *Cinchona succirubra*.

Nach dieser Abschweifung kommen wir nun wieder zu dem Chinamin zurück. Die Isolirung und die elementare Zusammensetzung desselben hat Hesse einer späteren Mittheilung vorbehalten, weil er noch mehr von der Chinarinde erwartet, um grössere Mengen dieser neuen Base daraus darzustellen und um von dieser dann auch die Salze bereiten und characterisiren zu können, während er von dem Chinamin selbst das Folgende angibt:

Das Chinamin bildet äusserst zarte, lange, asbestartige, farblose und wasserfreie Prismen, welche aus seinen Lösungen in Aether, starkem Alkohol und Petroleumäther, worin es sich ziemlich leicht löst, sowohl beim Erkalten einer heiss gesättigten, als auch beim Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung zum Vorschein kommen. Von verdünntem Alkohol wird es nur sehr wenig und von Wasser gar nicht aufgelöst. Ebenso löst es sich weder in Kalilauge noch in Ammoniakliquor, wird aber dadurch aus seinen Salzlösungen in den genannten feinen Nadeln abgeschieden, nachdem vorher eine milchige Trübung eingetreten war. Die Lösung in Alkohol reagirt alkalisch. Es schmeckt kaum, aber in seinen Salzen ziemlich bitter. Mit Säuren bildet es eigenthümliche Salze, wovon die mit Salzsäure und Schwefelsäure in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *salzsaure Salz* ist unkrystallisirbar, während das *schwefelsaure Salz* wiewohl schwierig in sechsseitigen Blättchen und kurzen Prismen anschießt. Das Platindoppelsalz ist ebenfalls äusserst leicht löslich und scheidet sich daher nur aus einer sehr concentrirten Lösung des salzsauren Salzes durch *Platinchlorid* in Gestalt eines gelben amorphen Niederschlags ab. Mit *Goldchlorid* gibt die Lösung des salzsauren Salzes einen gelblich weissen Niederschlag, der sich rasch purpurroth färbt und metallisches Gold abscheidet, während die darüberstehende Flüssigkeit auch purpurroth aber später braunroth wird. *Eisenchlorid* gibt dagegen keine bemerkenswerthe Reaction.

In einer verdünnten sauren Lösung zeigt das Chinamin keine Fluorescenz, wie diese von Chinin bekannt ist, auch färbt sich eine Lösung durch Chlor nur gelblich und gibt alsdann mit Ammoniakliquor einen gelblichen amorphen Niederschlag von veränderten Chinamin, und besitzt es also nicht die sogenannte Chinin-Reaction, d. h. Grünfärbung durch Chlor und Ammoniak.

Mit concentrirter *Schwefelsäure* gibt das Chinamin eine farblose Lösung, die dann aber bald gelb und später braun wird,

und mit concentrirter Salpetersäure erzeugt es eine gelbe, nachher orangenroth werdende und schliesslich verblässende Lösung.

Das Chinamin schmilzt bei  $+172^{\circ}$  und erstarrt darauf beim Erkalten strahlig krystallinisch, wenn das Erhitzen nur wenige Minuten geschieht, während es bei längerem Erhitzen zersetzt, braun und amorph wird.

Von den bis jetzt bekannten Chinabasen ist also das Chinamin sehr bestimmt verschieden, auch kann es mit dem Paytin nicht verwechselt werden, wiewohl dasselbe ein ähnliches Verhalten gegen Goldchlorid besitzt.

e. *Vorkommen und Existenz wahrer Chinabasen in den Chinarinden.* Nachdem De Vry durch seine unausgesetzten chnologischen Studien die Ueberzeugung gewonnen hatte (Jahresb. für 1871 S. 76), dass nur Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und die amorphe Chinabase, wie sie nach ihm vorhin aufs Neue angeführt worden ist, als sicher constatirte natürliche Chinabasen angesehen werden könnten (denen aber jetzt wohl die im Vorhergehenden nach Howard und Hesse besprochenen 3 Basen: Chinicin, Cinchonicin und Chinamin wenigstens noch anzuschliessen seyn dürften), glaubte er in Folge neuerer Studien (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 613) auch zu der Annahme berechtigt zu seyn, dass jene 5 Chinabasen niemals zusammen neben einander in einer Chinarinde vorkommen könnten, und dass, wenn dieses einmal doch der Fall wäre, eine solche Rinde wohl als das Product eines hybriden Chinabaums anzusprechen sey, weil er nämlich die 5 Basen neben einander in der Rinde von der *Cinchona Calisaya hybrida* (Jahresb. für 1871 S. 58) fand, welche ein Bastard-Erzeugniss von der *C. Calisaya* und der *C. Pahudiana* ist, während er aus der Rinde von der normalen *C. Pahudiana* nur Cinchonidin und aus der Rinde von der normalen *C. Calisaya* meist nur Chinidin bekam (natürlich neben den 3 übrigen Basen), wie wohl beide Chinabäume an einem Ort auf Java gewachsen waren. Diese Annahme musste De Vry jedoch nachher wieder fallen lassen, indem er aus der Rinde der bei Darjeeling in Bengalen gewachsenen *Cinchona succirubra* alle 5 Chinabasen erhielt, während dieselbe Rinde von Ootacamund kein Chinidin, sondern nur die 4 übrigen Chinabasen auswies.

In einer Notiz zu seiner Abhandlung über die Fluorescenz der Chinabasen, worüber weiter unten in der Pharmacie beim Chinin speciell referirt werden wird, erklärt Kerner (Zeitschrift für analytische Chemie IX, 140), dass die 4 schon früher aufgestellten Chinabasen

*Aricin*, *Chinovatin*, *Blanchinin* und *Pitoyin* sich ihm als Chinidin oder Cinchonidin oder als amorphe Modificationen davon entpuppt hätten, und dass er namentlich ein aus dem Handel bezogenes *Aricin* als ein Gemenge von Chinidin und Cinchonidin erkannt habe.

f. *Sitz der Chinabasen in den Chinarinden.* Die in der Literatur S. 6 unter Nro. 68 aufgeführte Inaugural-Dissertation von Müller von 1866 ist Ref. erst kürzlich zur Benutzung für diesen Jahresbericht zugegangen, und will ich nachträglich daraus noch kurz referiren, wiewohl sie denselben Gegenstand behandelt, wie Wigand, Howard, Flückiger, De Vry und Karsten (Jahresb. für 1862 S. 49; für 1866 S. 82—87 und für 1867 S. 86), und derselbe insbesondere durch Howard und Flückiger gegen Wigand als entschieden angesehen werden konnte. Ungefähr in derselben Art, wie Flückiger, hat nämlich Müller gleichzeitig und unabhängig von demselben sehr sinnreich nachgewiesen, dass die Chinabasen ihren Sitz nicht in den Bastzellen haben können, sondern in den Zellen des Parenchyms, so dass wir dafür nun noch einen weiteren gründlichen Beweis besitzen. Das Specielle muss in der Dissertation selbst nachgelesen werden.

g. *Bestimmung der Chinabasen in Chinarinden.* Hierzu gibt Scott (Pharmac. Journ. and Transact. 2. Ser. XI, 222) das folgende Verfahren an:

Man vermischt etwa 13 Grammen der gepulverten Chinarinde mit 2 Grammen zweifach-schwefelsaurem Kali und darauf mit Wasser zu einem dünnen Brei, und digerirt denselben in einem verschlossenen Gefässe im Wasserbade einige Stunden lang und unter Ergänzen des aus dem Brei abdunstenden Wassers. Dann fügt man 100 Grammen eines mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Wassers hinzu, lässt 12 bis 14 Stunden lang maceriren oder statt dessen einige Stunden lang bei höchstens  $+90^{\circ}$  dige-  
riren. Nun wird filtrirt, der Rückstand mit angesäuertem Wasser völlig nachgewaschen, aus dem Filtrat die fremden färbenden Materien mit einer gemischten Lösung von essigsaurem Blei und essigsaurer Thonerde ausgefällt, wieder filtrirt, das Filtrat durch gelindes Verdunsten concentrirt und mit kaustischem Natron bis zum schwachen Ueberschuss versetzt. Aus der Mischung können nun die Chinabasen durch wiederholtes Behandeln mit Aether ausgeschüttelt werden, oder man vermischt sie mit etwas reinem Gyps, verdunstet zur Trockne und zieht dann die Basen mit Aether aus. (Es ist klar, dass man nach dem Verdunsten des Aethers nur die in Aether löslichen Chinabasen bekommt, nicht aber auch oder nur Spurweise das Cinchonin, und wäre es daher, wenn sonst das Verfahren gut befunden werden sollte, nicht zweckmässiger, den trocknen gypshaltigen Rückstand mit starkem Alkohol auszuziehen, um dann die beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden Basen mit Aether etc. zu trennen?).

Im vorigen Jahresberichte S. 91 ist ferner zu Ermittlung des Werths der Chinarinden ein optisches Verfahren von De Vry wegen mehrerer Ausstellungen von Hesse nur angedeutet worden, worauf De Vry (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 521) nun eine Erwiderung und eine Erweiterung in seinem Verfahren vorlegt, in Folge dessen ich nun darüber zugleich mit der Erweiterung referiren will.

In Betreff der Ausstellungen bedauert es De Vry, dass Hesse sein Verfahren nicht einmal bei einigen der zahlreichen in den Handel kommenden Chinarinden practisch anzuwenden versucht hätte, indem er dasselbe sonst gewiss weniger verworfen haben und wahrscheinlich auch zu der Ueberzeugung gekommen seyn würde, dass darin, abgesehen von einigen von ihm selbst ja schon angegebenen Unvollkommenheiten, ein sehr werthvolles Hilfsmittel bei der Untersuchung von Chinarinden zu Gebote stehe.

Das Verfahren beruht, wie schon erwähnt, auf dem Vermögen der verschiedenen Chinabasen, einen polarisirten Lichtstrahl in ungleichen Grade entweder nach Rechts oder nach Links abzulenken und verwendet De Vry zur Ermittlung dieser Richtung und deren Stärke den Wild'schen Polaristrobometer (Jahresber. für 1867 S. 343). Für *Chinin*, *Chinidin*, *Cinchonin* und *Cinchonidin* im reinen und ungemengten Zustande ist die Richtung und deren Stärke bereits im vorigen Jahresberichte S. 92 aufgestellt und im Nachsatze dazu bemerkt worden, dass die in Chinarinden so sehr verbreitete *amorphe Chinabase* schwach nach Rechts rotirt. Es ist nun klar, dass Richtung und deren Stärke zahlreiche Abänderungen erfahren, wenn die Chinabasen mit einander gemengt vorliegen, nämlich je nach der Anzahl und dem relativen Verhältniss derselben, und dass hier im Allgemeinen 3 Fälle vorkommen können:

a) Es zeigt sich gar kein Rotations-Vermögen, wenn nach Rechts und nach Links ablenkende Chinabasen in einem solchen relativen Verhältniss mit einander gemengt sind, dass sie ihr entgegengesetztes Rotiren auf 0 reduciren. Einen solchen Fall hat De Vry noch nicht beobachtet, und dürfte er auch wohl kaum einmal vorkommen.

b) Die Ablenkung ist nach Rechts gerichtet, wenn die Menge von Chinidin, Cinchonidin, oder der amorphen Chinabase die des Chinins oder des Cinchonidins übertrifft.

c) Die Ablenkung erfolgt nach Links, wenn umgekehrt die Quantität von Chinidin und Cinchonidin die der übrigen Chinabasen übertrifft.

Das Ablenkungsvermögen des Chinins ist nach der vorhin citirten Uebersicht in saurer Lösung mehr als doppelt so stark wie in alkoholischer Lösung, und ob eine solche Differenz nun auch bei den übrigen Chinabasen stattfindet, ist noch nicht untersucht, aber zu prüfen wünschenswerth, zumal De Vry seine optischen Prüfungen mit sauren Lösungen ausführt.

Erwägt man dann weiter, dass Chinin und die amorphe Chinabase sich sehr leicht in Aether lösen, die 3 übrigen Chinabasen aber nur sehr spärlich löslich sind, so folgt daraus, dass der *Theil* eines Gemisches von Chinabasen, welcher beim Behandeln desselben mit Aether *ungelöst* zurückbleibt, ein Ablenkungsvermögen besitzen muss, welches von dem der Mischung sehr verschieden ist, nämlich er zeigt entweder:

1) *keine* Ablenkung, wenn der in Aether unlösliche Theil hinreichend Cinchonidin enthält, um die entgegengesetzte Ablenkung des Cinchonins zu neutralisiren; oder er bewirkt

2) eine Ablenkung nach *Rechts*, wenn er aus Cinchonin oder Chinidin oder aus beiden besteht, oder wenn die Quantität derselben die des eventuell vorhandenen Cinchonidins übertrifft, worüber die Stärke der Ablenkung eine Aufklärung geben kann, oder er ruft

3) eine Ablenkung nach *Links* hervor, wenn er ganz oder hauptsächlich aus Cinchonidin besteht, worüber die Stärke der Ablenkung entscheidet.

Bei einer weiteren Verfolgung dieser Verhältnisse hat De Vry es nothwendig gefunden, der Prüfung des Rotationsvermögens der Mischung von Chinabasen und des in Aether unlöslichen Theils derselben auch noch die des Rotationsvermögens des in Aether löslichen Theils davon hinzuzufügen, weil ihre Resultate das meiste Interesse für Fabrikanten des Chinins involviren.

Zu einer solchen Untersuchung überhaupt ist es zunächst erforderlich, aus den Chinarinden den summarischen Gehalt an Chinabasen nach einer guten Methode zu isoliren, bei welcher keine Veränderung und keine Trennung derselben stattfindet, und durch welche ihr Gemisch möglichst rein und ungefärbt erhalten wird, um dann gewogen und auf Procente für die Rinden berechnet werden zu können. Für die Prüfung mittelst des Polaristrobometers auf das Ablenkungsvermögen muss ferner die Lösung des Gemisches in Säure nothwendig völlig farblos seyn, wie solches mit dem isolirten, gewogenen und auf Procente berechneten Gemisch gewöhnlich noch nicht der Fall ist, aber nach De Vry am besten erreicht werden kann, wenn man es in verdünnter Essigsäure auflöst, die Lösung mit einigen Tropfen von basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, durchschüttelt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom ungelöst gebliebenen Blei befreit, und nach dem Filtriren und Austreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit kaustischem Natron ausfällt. Das dann abfiltrirte, ausgewaschene und getrocknete Gemisch der Chinabasen wird genau gewogen, das Gewicht desselben mit  $p$  bezeichnet, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, das Volum der Lösung gemessen mit  $V$  bezeichnet und unmittelbar in die Röhre infiltrirt, worin die Beobachtung gemacht gemacht werden soll und welche eine Länge von 100 Millimeter hat. Nachdem dann diese Röhre vollkommen angefüllt und verschlossen worden ist und man sich von der völligen Klarheit der Lösung darin überzeugt hat, wird die Beobachtung mit dem Polaristrobometer angestellt. Waren nun die Chinabasen von der Art und in der relativen Menge vorhanden, dass sie ihr Rotationsvermögen gegen einander völlig aufheben, so ist die Molecular-Rotation  $= 0^\circ$ , welche einfach notirt wird. Findet aber eine Ablenkung statt, so notirt man sie mit  $a^\circ =$  dem beobachteten Betrag der Ablenkung nach Rechts oder Links. Nun schon liegen die nöthigen Factoren vor, um die Molecular-Rota-

tion =  $[a]_j$  für das Gemisch der Chinabasen nach folgender Formel zu berechnen

$$[a]_j = \frac{a^\circ V}{P} \text{ nach Rechts oder Links.}$$

Hierauf wird ein anderer Theil des durch Bleiessig etc. gereinigten Gemisches der Chinabasen nach dem Trocknen mit Aether ausgezogen und der dabei zurückbleibende Theil in gleicher Weise auf sein Ablenkungsvermögen untersucht, wie vorhin das gesammte Gemisch, und die neue Erweiterung der Untersuchungsmethode besteht dann noch darin, dass man die Aether-Auszüge gemeinschaftlich verdunstet und den Rückstand als den „in Aether löslichen Theil“ der Chinabasen in gleicher Art prüft.

Die Resultate, welche De Vry und Simpson nach dieser Untersuchungsmethode von vielen verschiedenen Rinden bekamen, und welche derselbe seiner vorigjährigen Abhandlung anschloss, habe ich schon im vorhergehenden Jahresberichte auf die sie betreffenden Chinarinden vertheilt vorgelegt, so dass ich hier nur noch die Resultate einiger neuer Prüfungen in obiger, aber durch die Untersuchung der in Aether löslichen Basen auf ihr Rotationsvermögen erweiterten Art daran zu schliessen habe.

1) Die Rinde der javanischen *Cinchona Calisaya hybrida* lieferte 3,125 Proc. Chinabasen, deren Molecular-Rotation =  $50^\circ,2$  nach Rechts gefunden wurde, während der davon in Aether unlösliche Theil um  $102^\circ,7$  nach Rechts und der in Aether lösliche Theil um  $97^\circ$  nach Links rotirte. Die Rinde enthält mithin alle oben genannten 5 Chinabasen.

2) Die Rinde der *Cinchona officinalis* von Ceylon ergab 5,7 Proc. Chinabasen, welche eine Molecular-Rotation von  $145^\circ$  nach Links auswiesen, während der davon in Aether unlösliche Theil um  $91^\circ,96$  nach Links und der in Aether lösliche Theil ebenfalls, aber nun  $162^\circ$  nach Links rotirte. Die Rinde enthält demnach Cinchonidin, die amorphe Chinabase, Cinchonin und vorzugsweise normales Chinin, von dem daraus 3,7 Proc. ausgeschieden erhalten wurden.

Die Rinde der *Cinchona succirubra* von Ootacamund (im August 1867 in London verkauft) lieferte ein Chinabasen-Gemisch, welches eine Molecular-Rotation von nur  $12^\circ,8$  nach Links besass, der in Aether unlösliche Theil davon rotirte um  $29^\circ,3$  nach Rechts und der in Aether lösliche Theil um  $51^\circ,4$  nach Links. Die Rinde enthält also kein Chinidin, aber die 4 übrigen oben genannten Basen.

Die Rinde von der *Cinchona Calisaya* aus Java, wies 3,7 Proc. Chinabasen aus, deren Molecular-Rotation =  $115$  nach Rechts, der in Aether lösliche Theil davon rotirte ebenfalls nach Rechts um  $113^\circ$ , und enthielt also die Rinde keine Spur von Chinin, aber Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und die amorphe Chinabase.

Welche practische Bedeutung dieses Prüfungs-Verfahren hat, zeigt De Vry mit einem Beispiel von einer *China Calisaya* von Java. In dieser Rindenprobe hatte einer der ausgezeichnetsten Chemiker (Gunning? — Jahresb. für 1871 S. 118) 3,5 Procent in Aether löslicher Chinabasen gefunden und diese als Chinin an-

genommen, der Rinde selbst daher die erste und der amerikanischen Calisaya gleiche Qualität zuerkannt. De Vry fand dagegen, dass die in Aether löslichen Basen dieser China stark nach Rechts rotirten und, bei einer Analyse, dass sie nur eine Spur von normalem Chinin und dagegen eine bedeutende Menge von der amorphen Chinabase enthielt.

Im vorigen Jahresberichte S. 84 habe ich ferner ein Verfahren von Carles zur Bestimmung des Gehalts an Chinin in Chinarinden mitgetheilt und S. 85 eine Nachprüfung desselben mit ungünstigen Resultaten von Schacht hinzugefügt. Eine dagegen sehr günstige Beurtheilung des Verfahrens von Adrian, Limousin, Coulier, Roucher & Bourgoïn (Journ. de Pharmac. et de Ch. XIV, 417) hat darauf Schacht (Archiv der Pharmacie CCI, 38) veranlasst, das Verfahren noch einmal sorgfältig practisch zu prüfen, und hat derselbe dabei wiederum Resultate erhalten, in Folge welcher er bei seinem früheren Urtheil beharren zu müssen erklärt.

h. *Trennung der Chinabasen von einander.* Im vorigen Jahresberichte S. 91 habe ich nochmals besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die neueren Bestrebungen, den Werth der Chinarinden festzustellen, meist nur auf die summarische Bestimmung der Chinabasen in derselben gerichtet worden wären, aber der wahre Werth der Rinden erst aus einer Trennung und quantitativen Bestimmung der einzelnen Chinabasen und namentlich des natürlichen Chinins in dem durch die Behandlung der Rinden erhaltenen Gemische gefolgert werden könne. Wie ich schon damals hinzufügte, hatte De Vry bereits eine solche Scheidungsmethode ermittelt und mitgetheilt, dieselbe aber nicht zu verbreiten gewünscht, bis er sie nach neueren Erfahrungen berichtigt und vervollkommen wieder aufgestellt habe. Diese verbesserte Scheidungsmethode hat Derselbe (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 643) nun mitgetheilt und auf folgende Thatfachen gegründet:

1) Auf die grosse Löslichkeit des Chinins und der amorphen Chinabase in Aether, gegenüber der relativen Unlöslichkeit der 3 übrigen Chinabasen in dem Aether (auf Chinicin und Cinchonin ist also noch keine Rücksicht genommen worden).

2) Auf die bedeutende Löslichkeit des schwefelsauren Salzes der Jodverbindung von der amorphen Chinabase in Alkohol, gegenüber der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Jodchinins in Alkohol.

3) Auf den grossen Unterschied in der Löslichkeit des weinsauren Cinchonidins einerseits und des weinsauren Cinchonins und Chinidins anderseits in Wasser. Zur Lösung bedarf nämlich 1 Theil

Weinsaures Cinchonidin	1265	Th. Wasser von	+ 10°
Weinsaures Cinchonin	35,6	„ „ „	+ 16°
Weinsaures Chinidin	38,8	„ „ „	+ 15°

4) Auf die erhebliche Differenz in der Löslichkeit der jodwasserstoffsäuren Salze von Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin

in Wasser und Alkohol. Zur Lösung bedarf nämlich 1 Theil des jodwasserstoffsäuren Salzes vom

Chinidin \* 1250 Th. Wasser von  $+15^{\circ}$  und 110 Th. Alkohol

Cinchonidin 110 " " " " " 3 " "

Cinchonin 128 " " " " " 3 " "

Diesen Thatfachen entsprechend wird nun zur Trennung und Bestimmung der Chinabasen folgendermaassen verfahren.

Das Chinabasen-Gemisch wird fein zerrieben, dann wenigstens 5 Grammen davon (ein genaueres Resultat wird erhalten, wenn man eine grössere Menge hat und verwendet) mit der 10fachen Menge reinem Aether übergossen, damit unter öfterem guten Durchschütteln bis zum folgenden Tage stehen gelassen, nun filtrirt und der auf dem Filtrum gebliebene Rückstand mit etwas Aether nachgewaschen. Dieser Rückstand enthält nun *Cinchonidin*, *Cinchonin* und *Chinidin*, die Aetherlösung dagegen *Chinin* und die *amorphe Chinabase* mit nur Spuren von Chinidin und Cinchonidin. Nach dem Verdunsten des Aethers hat man also die vorhandenen Chinabasen in die beiden genannten Gruppen getheilt, deren jede für sich nun weiter zergliedert wird.

A. Den von dem Aether gelösten und bei dessen Verdunstung zurückbleibenden Theil löst man in 10 Theilen Alkohol, der mit  $\frac{1}{20}$  Schwefelsäure angesäuert worden ist, und versetzt die Lösung sorgfältig mit einer Lösung von Jod in Alkohol, gerade bis sich kein schwarzer Niederschlag mehr erzeugt, und ist es dabei sehr wesentlich, dass weder zu viel noch zu wenig Jod hinzukommt. Bei Gegenwart von viel Chinin erzeugt sich der Niederschlag sogleich, ist dagegen die Menge geringe, so muss man auch nur wenig Jodlösung zufügen und nach dem Durchrühren die Flüssigkeit zur Erzeugung und Abscheidung des Niederschlags bis zum folgenden Tage ruhig stehen lassen. Der Niederschlag ist in beiden Fällen *schwefelsaures Jodchinin* (der sogen. Herapathit), und wird derselbe abfiltrirt, mit starkem Alkohol gewaschen, auf einem Wasserbade völlig ausgetrocknet und gewogen, so weist allemal 1 Gewichtstheil desselben 0,565 Gewichtstheile reines *Chinin* aus.

Wird dann die von dem Herapathit abgeschiedene Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure in Alkohol versetzt, so verschwindet die braunrothe Farbe derselben, indem sich das schwefelsaure Salz der Jodverbindung von amorphen Chinabasen in das jodwasserstoffsäure Salz derselben verwandelt, so dass, wenn man sie genau mit kaustischem Natron neutralisirt, den Alkohol auf einem Wasserbade daraus wegdunstet und hierauf mit Natronlauge im schwachen Ueberschuss versetzt, sich nun die regenerirte *amorphe Chinabase* frei und, wie vorhin schon angedeutet, nur Spuren von Chinidin und Cinchonidin enthaltend, aber sonst rein abscheidet und nach dem Waschen getrocknet und gewogen werden kann.

B. Der von dem Aether nicht gelöste Theil von den Chinabasen wird mit der 40fachen Gewichtsmenge heissem Wasser übergossen und dann sorgfältig durch nur so viel verdünnter Schwe-



felsäure in Lösung gebracht, dass diese auf geröthetes Lackmuspapier noch eine schwache alkalische Reaction zeigt. Zu dieser Lösung setzt man nun eine angemessene Menge einer Lösung von weinsaurem Kali-Natron, um die Chinabasen darin in weinsaure Salze zu verwandeln, und stellt sie nach gehörigem Durchrühren mit einem Glasstabe bis zum folgenden Tage ruhig. Ist nun eine erhebliche Menge von Cinchonidin vorhanden, so findet man dasselbe als weinsaures Cinchonidin in Gestalt eines Krystallpulvers abgeschieden; sind dagegen nur Spuren von dieser Base vorhanden, so hat sich das weinsaure Salz derselben an den Glaswänden zu Streifen angesetzt, welche bei dem Durchrühren von dem Glasstabe berührt worden waren. Das weinsaure Salz wird endlich gesammelt, mit ein wenig Wasser gewaschen, auf einem Wasserbade getrocknet und gewogen, worauf allemal 1 Theil desselben 0,804 Theile reines *Cinchonidin* ausweisen.

Die von dem weinsauren Cinchonidin abgeschiedene Flüssigkeit enthält oder kann nur noch das in dem ursprünglichen Chinabasen-Gemisch vorkommende Chinidin und Cinchonin enthalten; man versetzt sie mit einer Lösung von Jodkalium und stellt die mittelst eines Glasstabes gut durchgerührte Mischung ruhig. Ist eine erhebliche Menge von Chinidin vorhanden, so scheidet sich das jodwasserstoffsäure Salz desselben allmählig in Gestalt eines sandigen Pulvers ab; ist aber die Menge desselben im Verhältniss zum Cinchonin geringe, so scheidet sich das Salz weder sandig noch krystallinisch, sondern mehr harzig ab, veranlasst durch gleichzeitige Mitausscheidung von ein wenig jodwasserstoffsäurem Cinchonin, was aber durch Waschen mit ein wenig Alkohol leicht daraus entfernt und nach dem Verdunsten des Alkohols der Mutterlauge wieder zugefügt werden kann. War die Menge von Chinidin überhaupt nur gering, so setzt sich das davon erzeugende jodwasserstoffsäure Salz in Gestalt von Streifen an den Glaswänden ab, welche von dem Glasstabe beim Durchrühren berührt worden waren. Das ausgeschiedene jodwasserstoffsäure Salz wird gesammelt, mit ein wenig Wasser nachgewaschen, auf einem Wasserbade getrocknet und gewogen, worauf allemal 1 Theil desselben 0,718 Theil reines *Chinidin* ausweisen.

Die von dem jodwasserstoffsäuren Chinidin abfiltrirte Flüssigkeit wird endlich mit kautistischem Natron völlig ausgefällt. Der hierdurch entstehende Niederschlag ist reines *Cinchonin*, welches nur noch gewaschen, auf einem Wasserbade getrocknet und gewogen zu werden braucht.

In dem so erhaltenen Cinchonin hat De Vry zuweilen eine Spur von einer amorphen Base gefunden, und er vermuthet daher, dass einige Chinarinden noch eine zweite amorphe in Aether unlösliche Base enthielten (könnte diese nicht Cinchonidin seyn? Ref.).

i. *Specielle Beschreibungen einzelner Chinarinden* sind von den be den folgenden gemacht worden.

1. *China cuprea*. Diese merkwürdige China, worin O. Hesse Chinabasen fand, ungeachtet sie im Ansehen den entschiedensten

Eindruck einer falschen China macht (Jahresb. für 1870 S. 94), ist nun von Flückiger (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVI, 296) genau pharmacognostisch untersucht und beschrieben worden.

Den Namen *kupferfarbige China* hat sie wegen ihrer so eigenthümlichen rothen Farbe erhalten, dass sie schon dadurch nicht leicht mit anderen rothen Chinarinden verwechselt werden kann. Man darf sich dabei jedoch nicht die schöne rothe Farbe von polirtem Kupfer vorstellen, sondern das matte Roth, welches kupferne Geräthe durch eine begonnene superficielle Oxydation zu Oxyd-haltigem Kupferoxydul anzunehmen pflegen, wenigstens wird man beim Anblick der Rinde sogleich daran erinnert.

Die Rinde bildet Röhren oder rinnenförmige, bis 4 Centimeter breite, bis 32 Centimeter lange und 1 bis 4 Millimeter dicke Stücke. Die genannte Farbe gehört dem Gewebe des Bastes und der Mittelrinde an, während die wenigen noch vorhandenen Korkreste grau oder bräunlich sind, und die Innenfläche braunroth ist. Die dickeren Stücke sind sehr hart, schwer zu zerschneiden und zu zerbrechen. Dünnere Stücke bieten einen sehr grobkörnigen, weder fasrigen noch blättrigen Querbruch dar, was auch von den stärksten rinnenförmigen Stücken gilt. Der Länge nach bricht die Rinde splittrig, beinahe sägenförmig, was mit dem unregelmässigen Verlaufe der Bastbündel zusammenhängt. Derselbe lässt sich schon sehr gut mit einer Loupe verfolgen, da die Korkbedeckung und Mittelrinde gewöhnlich fehlen. Die glänzenden gelblichen Bastbündel treten alsdann in Form eines in die Länge gezogenen Strickwerks aus dem rothen Grundgewebe hervor. Die Rinde entwickelt beim Kauen sehr langsam einen ziemlich und rein bitteren Geschmack.

Der Querschnitt zeigt unter einem Mikroscope ein sehr dichtes, gleichförmiges Gefüge mit geschlängelten Markstrahlen. Bei stärkerer Vergrösserung sieht man, dass dieselben einreihig oder 3 bis 4 Reihen stark in den Bast eintreten, sich allmählig erweitern und zuletzt in der Mittelrinde verlieren. Der innerste Theil des Bastes besteht aus reinem Parenchym, welches von den Baststrahlen scharf abgegrenzt ist. Diese enthalten als auffallendsten Antheil sehr zahlreiche dichtgedrängte Baströhren von grünlich gelber Farbe. Im Querschnitt sind dieselben rundlich, ihre Wandungen mehr oder weniger verdickt, aber fast immer eine deutliche Höhlung einschliessend, sehr oft ist die letztere so weit wie die Dicke der Wandung, nicht selten übertrifft der Durchmesser des Lumens die Wanddicke. Zwischen den Baströhren treten auch radiale Streifen von Bastparenchym auf, welche nur im Längsschnitte gut von den (secundären) Markstrahlen zu unterscheiden sind. Die dicht gedrängten nicht vollständig verholzten Baströhren weichen demnach wesentlich von denen der echten Chinarinden ab, schon wenn der Querschnitt der China cuprea in Betracht gezogen wird, noch weit mehr auf einem tangentialen Längenschnitte. Hier haben wir dünne, lange, sehr dicht in einander verflochtene Baströhren als vorherrschenden Bestandtheil

der Innenrinde. Diese bietet also im Ganzen ein Bild dar, wie es bisher bei keiner unzweifelhaft echten Chinarinde beobachtet worden ist.

Wo noch Kork vorhanden ist, pflegt in der *China cuprea* die Mittelrinde noch vorhanden zu seyn. Eine Borkenbildung konnte nirgends bemerkt werden. In der Mittelrinde sind nicht sehr zahlreiche gelbe Steinzellen eingestreut, entweder vereinzelt, oder zu kleinen Gruppen zusammengestellt. Durch ihre geringe Verlängerung in tangentialer Richtung oder geradezu annähernd kugelige Gestalt weichen sie von analogen Zellen der echten Chinarinden ab. Saftschläuche sind nicht bemerkt worden. Als ferneres auffallendes Merkmal verdienen ihre Korkzellen hervorgehoben zu werden. Sie bieten die gewöhnliche Anordnung und tafelförmige Gestalt dar, sind aber mit sehr starken gelben Wänden versehen, oder aber geradezu knorpelig verdickt. Wo noch eine Höhlung übrig bleibt, ist sie von einem braunen festen Inhalt erfüllt, welcher auch in den Baströhren vorkommt. Stark verdünntes geistiges Eisenchlorid färbt diesen Stoff schmutzig grün; denselben Ton nimmt überhaupt das gesammte Gewebe an, die verdickten Wände der Baströhren, Steinzellen und des Korks ausgenommen. — Die parenchymatischen Zellen enthalten reichlich Amylum, die dem Baste angehörigen Zellen auch Kalkoxalat, doch immer nur in geringer Menge und in undeutlich krystallinischer Form. — Wie schon Hesse gefunden hat, gibt die *China cuprea* bei der trocknen Destillation das schön rothe Brenzöl, wie alle echten Chinarinden.

Flückiger vergleicht dann diese *China* mit einigen, bisher den sogenannten falschen Chinarinden beigezählten rothen Rinden, nämlich mit der *China nova granatensis*, *China de Cantagallo* (von *Arariba rubra*) und, nach den Abbildungen von Delondre & Bouchardat, mit der *China de Ocanna rubra et fusca*, und er findet sie davon so wesentlich verschieden, dass er sie für eine in literis noch nicht besprochene neue Erscheinung erklären zu müssen glaubt, welche nicht allein nach einer Mittheilung von Howard bereits schon 1857 auf dem Londoner Markte vorgekommen und ebenfalls Chininhaltig befunden worden sey, sondern nach O. Hesse sich auch jüngst wieder auf demselben Markte gezeigt habe, ohne aber zur Zeit schon Auskunft über ihren Ursprung geben zu können, und welche nunmehr ganz entschieden die Grenze durchbreche, welche bisher zwischen *echten* und *falschen* Chinarinden gezogen worden war, und eben dadurch die Hoffnung vereitele, chemische Unterschiede herbeiziehen zu können, wo botanische Merkmale im Stiche liessen, einerseits weil die *China cuprea* nach Hesse sehr erhebliche Mengen von Chinin und anderen Chinabasen enthalte, und anderseits, weil dieselbe nicht die für echte Chinarinden aufgestellte anatomische Structur besitze, sondern darin mit den falschen Chinarinden übereinstimme. Denn wenn es sich demnächst auch ergeben sollte, dass die *China cuprea* von einer wahren *Cinchona* Art mit von unten nach oben

aufspringenden Fruchtkapseln erzeugt werde (was anscheinend wohl noch nicht so ganz in Abrede zu stellen seyn dürfte), so würde aus den von Hesse und Flückiger vorgelegten Thatsachen doch wenigstens folgen, dass die Rinden aller wahren Cinchona-Arten im anatomischen Bau keine ganz ausnahmslose principielle Gemeinschaft besitzen.

Dass Cinchoneen, welche nicht der durch von unten nach oben aufspringenden Fruchtkapseln botanisch scharf begrenzten Gattung *Cinchona* angehören, und deren Rinden im anatomischen Bau sehr wesentlich von denen der angenommenen wahren Cinchona-Arten abweichen, auch wirkliche Chinabasen in ihren Rinden erzeugen könnten, ist zwar schon von Delondre & Bouchardat (Jahresb. für 1857 S. 46) und von Phöbus (Das. für 1864 S. 70) sehr bestimmt ausgesprochen worden, aber doch nur mit so unsicheren Belegen, dass man diese nicht als entscheidend betrachtete und die vermeintlich festgestellten Lehrsätze über die Beschränkung der echten Chinarinden auf wahre Cinchona-Arten und des Vorkommens von Chinabasen auf dieselben nicht abänderte. Die *China cuprea* fordert nun aber unbedingt eine eben nicht behagliche, aber doch nothwendige Erweiterung unserer Begriffe darüber, womit aber noch keineswegs gesagt worden ist, dass die von Delondre & Bouchardat und von Phöbus angeführten Rinden weitere Belege dafür darböten, indem das Vorkommen von Chinabasen darin ohne Zweifel erst noch gründlichere Prüfungen völlig sicher gestellt werden müsste.

Ref. war ferner durch eine von Dr. O. Hesse freundlichst überlassene Probe von *China cuprea* in den Stand gesetzt worden, dieselbe nicht allein mit den von Flückiger genannten 3, sondern mit einer noch viel grösseren Anzahl echter und falscher Chinarinden seiner so gut wie vollständigen Sammlung in durchweg authentischen Mustern, nämlich was hier nur in Betracht kommen konnte, mit der *China de Para fusca*, *China de Para rubra* und *China nova rubra* von Winkler; *China Huamalies* in vielen Varietäten, *China Azahar*, *China nova brasiliensis* und *China nova granatensis* (olim „surinamensis“) von V. Bergen; *China de Savanilla* von Martius; *China de Cantagallo* von Rieth; *China de Pitayo rubra* von Howard; *China rubra granatensis*, *China de Cusco rubra et fusca*, *China de Ocanna rubra et fusca*, *China rubra brasiliensis*, *China de argentina rubra*, *China de Carthagena rosea*, *aurantiaco-rubra et rubra s. lignosa*, von der *China nova granatensis* an aus verschiedenen Quellen und sämmtlich auch von Delondre & Bouchardat gerade in den Exemplaren, welche von denselben zu ihren Abbildungen benutzt worden waren, so wie auch mit mehreren den Chinarinden gewöhnlich nicht beigezählten Rinden: *Cortex Symplocos racemosae*, *Cortex Zogae*, *Cortex adstringens brasiliensis* etc.) zu vergleichen und dadurch die Neuheit und Eigenthümlichkeit der *China cuprea* völlig und mit dem Bemerken zu constatiren, dass Jeder dieselbe, wenn er sie nur einmal ordentlich in natura gesehen und aufgefasst hat,

zu erkennen und von allen genannten Rinden zu unterscheiden nicht verfehlen kann.

Bei der vorhin erwähnten Vergleichung der *China cuprea* mit der bekanntlich ganz werthlosen

*China nova granatensis* (olim *surinamensis*) nimmt Flückiger die *Buena magnifolia* Wedd. (*Ladenbergia oblongifolia* Klotzsch, *Cinchona magnifolia* R. & P., *Cascarilla magnifolia* Endl.) als Ursprung derselben an, und erklärt auf die Angaben von Weddell gestützt die *Cinchona oblongifolia* Mutis entschieden für denselben Baum, wiewohl ihn Rampon als verschieden davon betrachtete und für den Ursprung der

*China de Ocanna rubra et fusca* aufstellte. Hierbei erinnere ich an die Angaben darüber von Howard und Karsten im Jahresberichte für 1862 S. 42, und bemerke nur noch, dass jene *China nova* von diesen beiden *Ocanna*-Rinden so wesentlich verschieden ist, dass sie jedenfalls einen ungleichen Ursprung haben müssen.

2. *China alba de Payta*. Diese *China*, worin O. Hesse (Jahresber. für 1870 S. 140) eine neue organische Base, das *Paytin* entdeckt hat, ist von Flückiger (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXV, 291) genauer pharmacognostisch untersucht und beschrieben worden.

Sie besteht aus Bastplatten von ungefähr 30 Centimeter Länge, 6 Centim. Breite und 5 bis 8 Millimeter Dicke. Ihre gelblich weisse Färbung ist bedingt, wie schon mit einer Loupe erkannt wird, durch sehr zahlreiche gelbe Baströhren, welche in weisslichem Parenchym eingebettet sind. Die Rinde ist sehr mürbe und bricht auffallend fädig. Beim Zerreiben der Bastbündel erhält man leicht die reinen Baströhren frei von Parenchym, und sind die letzteren von einfach spindelförmiger Gestalt, nicht verzweigt, häufig 3 bis gegen 5 Millimeter lang.

Auf einem Querschnitt lehrt ein Mikroskop, dass diese Baströhren ausserordentlich zahlreich und durch das ganze Bastgewebe gleichmässig vertheilt sind. Ihre Masse darf wohl auf die Hälfte, wenn nicht mehr, des gesammten Bastes geschätzt werden, beträgt also mehr als in den unbedeckten Chinarinden. Bei stärkerer Vergrösserung ist eine bestimmte Anordnung dieser Baströhren weder in radialer noch in tangentialer Richtung zu unterscheiden. Sie treten fast immer vereinzelt auf oder doch nur zu wenigen in kleinen Gruppen genähert. Der Querschnitt der Baströhren entspricht demjenigen der in den echten Chinarinden vorkommenden in Betreff der Form, Grösse und Schichtung sehr nahe.

Die Baströhren sind so vollkommen verholzt, dass kein Lumen oder doch nur eine geringe Spalte übrig bleibt, während die bis jetzt untersuchten sogenannten falschen Chinarinden bekanntlich offene Baströhren zeigen. Dürfen wir die vorliegende weisse *China* ebenfalls den falschen Chinarinden beizählen, wie es wahr-

scheinlich ist, so ist sie also sehr bemerkenswerth durch die Uebereinstimmung ihrer Baströhren mit denjenigen der wahren Chinarinden. Höchstens könnte man hervorheben, dass die Baströhren der Payta-Rinde länger und mehr cylindrisch, seltener prismatisch sind, als die der echten Chinarinden. Doch sind diese so sehr unerheblichen Merkmale keineswegs durchgreifend. — Trotz ihrer Länge und vollständigen Verdickung besitzen die Baströhren der weissen Payta-Rinde eine gewisse Weichheit und dringen nicht, wie die der China Calisaya, in die Haut ein, selbst nicht beim Kauen. Durch kochende Kalilauge werden sie stark angegriffen und blass grünlich gefärbt.

Dagegen erweist sich der Bast der Payta-Rinde dadurch abweichend, dass jede Baströhre von krystallführenden Parenchym begleitet ist. Das hier ziemlich reichlich abgelagerte Calciumoxalat bietet zwar nicht wohl ausgebildete Individuen dar, aber keineswegs nur das für die echten Chinarinden, so weit meine Kenntniss reicht, charakteristische Krystallpulver, sondern jede jener Bastparenchymzelle schliesst einem einzigen Oxalatkrystall ein; die krystallführenden Zellen sind stark an die Baströhren ange-drückt und haften fest daran. Werden letztere nach dem Kochen mit Kali vermittelt einer Nadel isolirt, so zeigen sie häufig die Eindrücke der Krystallzellen des Bastparenchyms, oft in Form wunderlicher Höcker. Ausserdem finden sich in den Bastbündeln Gitterzellen vor. Die wenig in die Augen fallenden Markstrahlen sind sehr schmal und bestehen aus einer oder zwei Zellenreihen.

Der parenchymatische Antheil des Bastparenchyms ausser den Krystallzellen ist mit Stärkekörnchen gefüllt, welche sich weder durch Grösse noch durch ihre Form besonders auszeichnen. Sie sind klein, von annähernd kugelig bis unregelmässig tetraedrischer Form, einfach oder zusammengesetzt. Befeuchtet man dünne Schnitte dieser Rinde mit einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid, so nimmt das Parenchym eine blaue bis violette Färbung an, welche durch die gelbe Farbe von reichlicher zugesetztem Eisenchlorid in grün übergeht. Doch ist diese Reaction sehr wenig intensiv, so dass der dadurch angezeigte Gerbstoff in nur geringer Menge vorhanden seyn kann. Durch Alkalien wird die Payta-Rinde gelbgrünlich gefärbt. In geschlossener Röhre erhitzt, liefert die Payta-Rinde nicht, wie die echten Chinarinden, ein schön rothes Product, sondern einen braunen Theer. Die Bitterkeit der Payta-Rinde zeigt endlich einen, bei den guten Chinarinden nicht vorkommenden unangenehmen Beigeschmack.

Hierauf vergleicht Flückiger diese Verhältnisse der China alba de Payta mit den Beschreibungen und Abbildungen, welche Delondre & Bouchardat, Karsten und Berg von „Quina blanca“ genannten Rindenproben, so wie mit den älteren und nicht mehr genügenden Angaben über eine weisse China von Mutis, Guibourt, Martiny etc., und er glaubt danach folgern zu müssen, dass Hesse's China alba de Payta weder jene Quina

blanca betreffe, noch früher bekannt gewesen sey, sondern dass man sie als eine neue Erscheinung zu betrachten habe, über deren Abstammung zur Zeit noch gar keine Vermuthungen oder Nachweisungen vorlägen.

Diese von Dr O. Hesse untersuchte weisse China habe ich noch nicht zu sehen Gelegenheit gehabt, um sie mit der China alba granatensis, von der ich Delondre & Bouchardat schöne Exemplare verdanke, und für die ich sie im Jahresberichte für 1870 S. 140 halten zu können glaubte, sicher vergleichen zu können.

#### Oleineae. Oleineen.

*Olea europaea.* Ueber den gegenwärtigen Zustand der Cultur des Olivenbaums bei Ventimiglia (Vintimiglia in Nizza) hat Winter (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 182) in einem Briefe an Hanbury einige Mittheilungen gemacht.

Von der eigentlichen Naturform dieses Baumes, die man *Olivastro* nennt und dort wild wächst, unterscheidet man als durch die Cultur etc. entstanden, noch 2 Haupt-Varietäten, die erstere wiederum mit 3 und die letztere mit 2 Arten.

Die *Naturform* regenerirt sich selbst durch Samen und Sprösslinge. Die Blätter junger Bäume sind klein und oblong, an älteren dagegen etwas grösser und lanzettförmig. Die Zweige zuweilen mit Dornen besetzt. Die Früchte klein, oblong und sehr bitter.

Die *eine Haupt-Varietät* pflanzt sich auch selbst durch Samen fort, aber nicht so häufig, wie der Olivastro, und entwickelt weniger bitter schmeckende Früchte. Die hierzu gehörigen Arten nennt man

a. *Pignuolo.* Dieselbe hat graue Aeste, entwickelt lanzettförmige und spitze Blätter und, wenn reif, fast runde Früchte, die ein vielmehr stark riechendes Oel liefern. Bei Mentone am „Capo Martino“ finden sich davon Hunderte von Exemplaren ganz wild.

b. *Columbaire.* Dieselbe hat braune Aeste, entwickelt verschieden gestaltete, meist stumpfe Blätter und grosse etwas gespitzte Früchte. Und

c. *Spagnuole.* Dieselbe entwickelt mehr verlängerte Früchte. (Diese drei Arten variiren auch wiederum noch weiter unter sich).

Die *zweite Haupt-Varietät* pflanzt sich ebenfalls selbst durch Samen fort, kehrt dabei aber zu dem Olivastro zurück. Diese Varietät soll nach der Angabe des dortigen Volks degeneriren, wenn sie sich durch Samen fortpflanzt, worüber aber keine entscheidende Versuche vorliegen, aber so viel ist sicher, dass Sprösslinge weit rascher aufwachsen als aus Samen hervorgegangene Pflanzen. Die hierzu gehörenden Arten nennt man

a. *Nilane.* Dieselbe entwickelt grosse oblonge Früchte, und kommt der ganzen französischen Küste am mittländischen Meere

entlang bis Cannes reichlich vor. Eine andere Art mit noch grösseren Früchten wird da cultivirt.

b. *Punginäre*. Dieselbe entwickelt lange weidenähnliche Blätter und sehr grosse gespitzte Früchte, die man hauptsächlich zum Einsalzen vorzieht.

Die Fortpflanzung dieser letzten beiden Arten geschieht durch Pfropfen am Stamm des Olivastro in eine Höhe von etwa 6 Zoll vom Boden, worauf man die Pfropfreiser mit Erde umgibt, damit dieselben in dieser ihre Wurzeln entwickeln können. Nach etwa 2 Jahren sind die Triebe und Wurzeln aus den Pfropfreisern weit genug entwickelt, um von dem Olivastro abgetrennt und für sich eingepflanzt zu werden, worauf sie nach 2 bis 3 Jahren anfangen, Früchte zu entwickeln und damit bis zum 25 Jahre fortfahren.

Die Qualität des Oels aus den Früchten der cultivirten Olivenbäume hängt von dem Grade der Reife der Früchte in der Art ab, dass das Oel um so besser ist, je reifer dieselben.

Bei Marseille werden die Früchte im October und November abgepflückt, wo sie noch unreif sind und daher ein Oel von geringerer Qualität liefern. Zu diesem vorzeitigen Abpflücken der Früchte ist man wegen eines in der Zeit zu wüthen anfangenden und so kalten Nordostwindes (Mistral) genöthigt, dass die Früchte dadurch zuweilen ganz verderben und durch Erfrieren für die Gewinnung des Oels daraus ganz werthlos werden. Daher pflegen die Bauern auch die Bäume allemal nach dem Abpflücken der Früchte zu kappen, damit sie eine stärkere Laubkrone entwickeln, welche die Früchte gegen jene Einflüsse länger schützt. Bei Vintimiglia ist dieses Kappen weniger erforderlich.

Bei La Mortala, in dem angrenzenden District Latte und an allen niederen Abhängen des Riviera findet sich im Monat July ein „Moschino“ genanntes Insect ein, welches die Olivenfrüchte anbohrt und seine Eier hineinlegt, in Folge dessen dieselben dann vor der Reife, im October, November und December, abfallen. Auf den Bergen in einiger Entfernung von der See findet die Vernichtung durch das Insect selten statt, so dass da die Früchte ihre völlige Reife erlangen, dann von December an bis Mai gesammelt werden und daher ein schönes und theurer bezahltes Oel liefern.

Nach einer Mittheilung im „American Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 455) ist der Olivenbaum schon früher in den südlichen Staaten von Nordamerika, besonders auf den Inseln an der Küste von Georgia und Florida etc. anzubauen versucht worden, aber ohne einen erheblichen Umfang zu erreichen, weil das Oel aus den Früchten der dort cultivirten Bäume schlechter befunden wurde, wie das aus Europa importirte Oel.

Dagegen hat in neuester Zeit die Cultur des Olivenbaums in Californien allmählig einen erheblichen Aufschwung genommen, indem das Thal von Santa Barbara und die Hügel von Santa Inez, 6 Meilen der Küste entlang, dem Olivenbaum ein so günstiges Klima und Terrain gewähren, dass die Früchte davon das



feinste Olivenöl liefern und die genannten Localitäten der berühmteste Oel-District zu werden versprechen.

Der Olivenbaum wird hier fast nur durch Schnittreiser von den Schösslingen und Zweigen ausgewachsener Bäume beim Kappen derselben fortgepflanzt. Diese Schnittreiser sind 10 bis 15 Zoll lang,  $\frac{1}{2}$  bis 4 Zoll dick und je dicker desto besser. Man pflanzt dieselben senkrecht und in Entfernungen von 6 bis 10 Zoll von einander in guten Boden auf Beeten so ein, dass die Spitze derselben mit der Oberfläche der Erde gleich ist, drückt die Erde ringsum dicht an und bedeckt sie so, dass die Sonne nicht austrocknend wirken kann. Unter diesen Verhältnissen entwickeln die Schnittreiser dann so rasch Wurzeln, Zweige und Blätter, dass sie bereits im April und Mai vorsichtig und ohne Verletzung der Wurzeln aufgenommen und in die Oliven-Pflanzungen eingesetzt werden können, wo sie dann fortwachsen, blühen und Früchte hervorbringen. Wenn die letzteren dann reif geworden, werden sie abgepflückt oder mit Stangen abgeschlagen und zum Trocknen auf Böden oder anderen Vorkehrungen ausgebreitet, damit sie ihr Vegetationswasser verlieren und das von ihnen eingeschlossene Oel leicht abgeben.

Zur Gewinnung des Oels werden die getrockneten Oliven mit steinernen Walzen so zermalmt, dass nur das Fruchtfleisch in einen Brei verwandelt wird, die Samen darin aber noch keine Verletzung erfahren. Der Brei des Fruchtfleisches wird dann in grobe leinene Presssäcke gebracht und das Oel daraus mittelst einer Schrauben- oder Hebelpresse abgepresst. Diese Operationen werden noch in etwas roher Art und mit unvollkommenen Werkzeugen ausgeführt. Mit dem Oel kommt aus den Früchten noch ein Saft hervor und man sammelt beide Liquida in cylindrischen Gefäßen an, lässt sie sich darin scheiden und klären, um darauf das klare Oel abzunehmen, welches nun das feinste und theuerste, sogenannte „Virgin Oel“ ist. Eine *zweite Sorte* von Oel wird darauf aus den Presskuchen von diesem feinen Oel auf die Weise gewonnen, dass man dieselben so zermalmt, dass auch die Samen mit zerquetscht werden, um sie nun wieder der Pressung zu unterwerfen. Zuweilen wird der hierbei erhaltene Presskuchen noch einmal eben so behandelt, aber nun erhitzt und erst dann gepresst, wodurch noch eine *dritte Sorte* Oel zu technischen Verwendungen gewonnen wird. Der dritte Presskuchen endlich wird zum Düngen der Oliven-Pflanzungen mit besonderem Erfolge verwandt.

Bis zum 5. Jahre belohnt der Olivenbaum nur wenig die seinetwegen aufgebotenen Kosten und Mühe, aber schon im 7. Jahre vermag 1 Baum ungefähr 20 Gallonen Olivenfrüchte herorzubringen, und stehen daher auf einen Morgen (acre) Landes 70 Bäume, so liefern diese zusammen 1400 Gallonen Früchte, welche, da allemal 20 Gallonen Früchte 3 Gallonen Olivenöl ergeben, 210 Gallonen Olivenöl zu geben pflegen, die wiederum bei dem gewöhnlichen Handelspreise von 4 bis 5 Dollars pro 1 Gallon einen Er-

trag von 840 bis 1050 Dollar gewähren könnten. Für einen Olivengarten mit 70 Olivenbäumen berechnet man jedoch den jährliche Ertrag an Oel und dessen Handelswerth im Durchschnitt zu nur 800 Dollar, und die davon abzuziehende Summe für die Cultur und Zubereitung des Oels zu 400 Dollar, in Folge dessen der reine Gewinn aus einer Pflanzung mit 70 Olivenbäumen durchschnittlich jedenfalls alljährlich 400 Dollar beträgt, und daher sehr anregend wirken muss.

Das erwähnte „Virgin Oel“ bleibt bei jedem Wetter klar, setzt also beim Erkalten im Winter kein starres Fett ab, und bewahrt daher seinen milden Geschmack weit länger als das europäische Olivenöl. Dieses letztere setzt bekanntlich schon bei einer nicht sehr niedrigen Temperatur starres Fett ab, das Provençeröl weniger, wie das ordinäre Baumöl, und da diese Eigenschaft bei dem aus Europa in Californien eingeführten Oel allgemein bekannt ist, so wird selbst für den Verkauf in Californien das hier erzielte Oel einem grossen Theil nach dadurch dem europäischen Oel ähnlich gemacht, dass man es vorzugsweise mit thierischen Fetten, aber auch mit fettem Senföl und anderen billigen Pflanzenölen vermischt oder verfälscht. In den Kaufläden von Californien findet man daher das echte und das in dieser Art verfälschte Olivenöl neben einander, um den Anforderungen der Käufer zu genügen.

Wäre diese Angabe richtig, so würde das *Californische Olivenöl* von dem aus allen anderen Productionsstätten dadurch sehr wesentlich verschieden seyn, dass es entweder gar kein oder nur so wenig starres Fett (Palmitin) enthielte, um ähnlich wie das Mandelöl bei niederen Temperaturen völlig klar zu bleiben.

#### Fraxineae. Fraxineen.

*Fraxinus Ornus*. Der Cultur der *Mannaesche* und der Gewinnung der *Manna* in *Sicilien* hat der in den letzten Jahren dort verweilende Dr. Phil. Langenbach eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und nach eigner Anschauung ganz specielle Nachrichten darüber aus Palermo an Prof. Göppert eingesandt, der sie nun in der „Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 38“ mittheilt:

Vom agronomischen Standpunkte wird *Sicilien* in 3 Höhenzonen eingetheilt, nämlich in die *Seezone* (*Zona maritima*), die *Mittelzone* (*Zona media*) und die *Gebirgszone* (*Zona montuosa*). Die *Seezone* ist durch die Cactusfeige (*Cactus Opuntia*), den Sumach, die Orange, Olive, Banane, Korkeiche, Palme, den Maulbeerbaum und Weinstock characterisirt, in der mittleren Zone dagegen erscheinen Pistacien, Mandel, Wallnuss, Haselnuss, Apfelbaum, Kastanie, Johannisbrodbaum und Fichte, und in der *Gebirgszone* wachsen Stechpalmen, Steineiche, Buche, Tanne und Birke.

Die *Mannaesche* (ital. Orniello s. Frassino da manna) pflanzt man am besten in den oberen Theil der *Seezone* und den unteren

Theil der Mittelzone, so dass sie in ersterer neben der Olive und in letzterer neben der Kastanie vorkommt. Das Grundstück ist so zu wählen, dass es den Strahlen der Mittagssonne ausgesetzt ist. Der Boden soll wenig fruchtbar und nicht künstlich gedüngt seyn. Die jungen Pflanzen werden aus Samen erzogen und 1 Jahr nach der Aussaat auf ihren Platz gebracht. Der Boden wird zu diesem Zweck gepflügt. Dann macht man mit Eisenstäben in denselben Löcher in einer Entfernung von  $1\frac{1}{2}$  Meter und so tief, dass ausser der Wurzel noch ein Theil des Stämmchens mit eingesenkt wird. In den ersten Jahren wird der Boden alljährlich 3, später nur 2 Mal (im Januar und im Mai) umgehackt.

Sind die Bäumchen 8 bis 10 Jahre alt, so beginnt die Gewinnung der Manna. Für den Praktiker ist diese Zeit gekommen, wenn er das Stämmchen mit Daumen und Mittelfinger gerade umspannen kann. Mit etwas gekrümmten, sehr scharfen und grossen Messern, welche von beiden Armen geführt werden, macht man nun am Fusse des Stämmchens einen Querschnitt durch die ganze Dicke der Rinde, bei den jüngeren Bäume  $\frac{1}{3}$  und bei den älteren nur  $\frac{1}{4}$  ihres Umfangs. Mit den Einschnitten fährt man auf der nämlichen Seite nach oben aufsteigend fort, indem täglich ein neuer Einschnitt gemacht wird. Diese Einschnitte sind um 1 Fingerbreite von einander entfernt. Ist eine Seite bis zum Beginn der Aeste mit Einschnitten versehen, so werden dieselben auf der nächst anstossenden Seite in gleicher Weise gemacht. Da die Erndte in den 3 Monaten July, August und September geschieht, so beträgt die Anzahl der Einschnitte an einem Stamme gegen 90. Ein Arbeiter pflegt vom Morgen bis Mittag 4000 Bäume einzuschneiden.

Aus den Einschnitten fliesst dann eine braune Flüssigkeit aus, welche nach wenig Stunden fest und weiss wird, und zwar in Gestalt von Stangen oder Zapfen (canoli), die entweder an den Stämmen herabfliessen und an der Rinde haften, oder bei der meist geneigten Stellung der Bäume senkrecht herabhängen. Namentlich im letzteren Falle würden manche Tropfen auf die Erde fallen, weshalb man dieselben auf untergelegten Stengelgliedern (Pale) von der Cactus *Opuntia* auffängt. Das Einsammeln geschieht in Zwischenräumen von mehreren Tagen, wobei die Canoli (unsere „Manna canellata“) so wie die an die Rinde und Cactusstengelglieder angeklebte und davon abgeschabte Manna, die „Manna in sorta“ in aus Baumrinden verfertigten Röhren gesondert gehalten werden. Jeder Einsammler trägt daher zwei solcher Röhren an einem Bande über die Schultern gehängt. Bei regenlosem Wetter löst man die Manna wöchentlich ab, droht aber ein die Manna auflösender und wegführender Regen, so geschieht das Einsammeln sofort. In den Anpflanzungen ist daher jede Nacht eine Wache aufgestellt, welche bei einem heranziehenden Regenwetter eine Glocke in Bewegung setzt, wodurch alle bereiten Hände herbeieilen, um das Product möglichst rasch in Sicherheit zu bringen. Die eingesammelte Manna wird etwas an der Sonne getrock-

net und dann rasch zu verkaufen gesucht. Während die Producenten nun die beiden genannten Sorten, die Manna in canoli und die Manna in sorta, absondern, unterscheiden die Händler viele meist nach den Oertlichkeiten benannte Sorten.

Nach 12 bis 20 Jahren sind die Eschenstämme für die Gewinnung der Manna unergiebig geworden, und man schneidet sie daher nun ab, um neue Schösslinge aus derselben hervortreiben zu lassen, welche nach 4—6 Jahren für die Gewinnung der Manna eingeschnitten werden; sterilisiren dieselben aber, so schneidet man sie weg. Allmählig wird die Production so spärlich, dass eine andere Pflanzung in Angriff genommen werden muss.

Auf einer Hektare (etwas weniger als 4 Preuss. Morgen) stehen etwa 5000 Pflanzen, welche 80 bis 100, im Mittel also 90 Kilogrammen Manna liefern, wovon etwa 4,5 die Manna in canoli und 85,5 die Manna in sorta betreffen. Von der ersteren kostet 1 Kilogramm 16 Lire (1 = 8 Gr.) und von der letzteren 6 Lire 68 Centesimi. 1 Hektare würde also 643,14 Lire als Ertrag gewähren. Die Kosten für die Anpflanzung und Bewirthschaftung auf 8 Jahre bis zur Gewinnung der Manna belaufen sich für 1 Hektare auf 1010 Lire, und berechnet man für diese 6 Procent = 60,60 Lire und für die darauf nöthigen Arbeiten 81,50 Lire, so betragen die Unkosten 142,10 Lire. Von der gewonnenen Manna erhält der Pächter, welcher das Grundstück 2 Mal umzuhacken und alle Arbeit bis zum Einsammeln der Manna zu leisten hat, die Hälfte. Aus dem Verkaufe der Manna bleiben demnach dem Besitzer  $(643,44 \cdot 2 =)$  321,57 Lire, so dass der ihm zufließende Reingewinn  $(321,57 - 140,10 =)$  rundum 189½ Lire für 1 Hektare beträgt. Auf Grund dieser Zahlen beläuft sich die Bodenrente auf 17½ Procent, welche für Deutschland bedeutend erscheint, aber für sicilianische Verhältnisse nicht besonders hoch. Daraus erklärt sich dann auch, dass die Cultur der Mannaesche an manchen Orten anderen, grösseren Nutzen abwerfenden Culturen zu weichen fortfährt. Am meisten wird der Anbau vermindert durch die zum erstaunlichen Umfange sich steigernde Cultur der *Orange*, welche sich in neuerer Zeit selbst auf hoch belegene Localitäten erstreckt, wenn nur Berieselung und bequemer Absatz der Früchte möglich sind. Um von der Steigerung der letzteren Production hier beiläufig eine Vorstellung zu geben, so sey erwähnt, dass die Provinz Palermo 1854 an Orangengärten (*Agrummenti*) 4466 Hektaren besass, die einen Brutto-Gewinn von 16077600 Lire ergaben; 14 Jahre später (1868) gab es deren 11000 Hektaren, welche einen Brutto-Gewinn von 39600000 Lire abwarfen. Der Rückgang der Mannacultur um Palermo und an ähnliche Verhältnisse darbietenden Oertlichkeiten, wie Messina und Catania, erklärt sich daraus ganz einfach. Die bedeutendste Production der Manna ist gegenwärtig bei Cefala, wo 4 Dörfer alljährlich für 750,000 Lire Manna erzielen.

*Manna calabrina.* Seit dem Jahr 1848 haben wir nun schon 3 neuere specielle Mittheilungen über die Manna-Industrie in

*Sicilien* von Stettner (Jahresb. für 1848 S. 35), von Cleghorn (das. für 1870 S. 144) und von Langenbach im Vorhergehenden, während über dieselbe in *Calabrien* gar nichts berichtet worden ist, was um so mehr auffallen musste, als im Droguenhandel noch immer eine *Manna calabrina* angeboten wird. Nun aber hat Hanbury in einem Vortrage „before a meeting of the British Pharmaceutical Conference at Brighton, August 14th, 1872“, den mir Derselbe freundlichst im Separat-Abdruck zugesandt hat, entscheidend nachgewiesen, dass die *Manna-Industrie* in *Calabrien* schon lange aufgehoben worden ist, dass die dortigen Bewohner wohl hier und da noch etwas *Manna* für ihren eignen Gebrauch gewinnen, aber schon lange nicht mehr für den Export, und dass also im Handel schon lange keine wahre *Manna calabrina* mehr existirt hat, diese Bezeichnung also aus Gewohnheit ganz arglos nur beibehalten ist und nur eine *Manna siciliana* betrifft. Es will selbst scheinen, dass die Gewinnung der *Manna* von den in den Gebirgen wild wachsenden *Mannaeschen* ganz verboten worden ist.

Hanbury dehnte nämlich eine Reise in Italien bis an die Plätze in *Calabria citra* aus, wo nach den Angaben von Riedesel, Craven, Murray etc. die *Manna* gewonnen werden soll, nämlich bei Rossano, Corigliano und Cosenga, eigends um als Augenzeuge von der dortigen *Manna-Industrie* einmal wieder eine genaue Kunde zu erlangen und mitzuthellen. In den genannten Orten wandte er sich immer zunächst an Apotheken und Droguisten in denselben. Nirgendwo traf er künstliche Plantagen von der *Maïnaesche* an, so wie auch keine *Manna* für den Handel, und nur bei einigen Droguisten und Apothekern 3 kleine Portionen von schlechter Beschaffenheit und eigentlich nur als Rarität, welche Hanbury acquirirte und bei seinem Vortrage vorzeigte.

Jedenfalls ist es interessant, dass die früher so berühmte *Manna-Industrie* in *Calabria citra* so ganz hat aufgehoben werden können, ohne allgemein bekannt geworden zu seyn.

Hanbury's Abhandlung ist nachher auch im „*Pharmac. Journ. and Transact.* 3 Ser. III, 421“ abgedruckt worden.

*Bestandtheile der Manna.* Der in der *Manna* von Buignet (Jahresb. für 1868 S. 85) aufgestellte ansehnliche Gehalt an *Dextrin* ist von Flückiger (Archiv der Pharmacie CC, 162) in der *Manna canellata* gesucht, aber wenigstens in dieser Mannasorte nicht gefunden worden. Ebenso fand er in derselben auch keinen Rohrzucker, aber dagegen 12 Procent eines durch Citronensäure sauer reagirenden Schleims, welcher den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts dreht und durch Bleizucker gefällt wird, und eine geringere Menge eines Schleims, der zwar auch nach Rechts dreht, aber erst durch Bleieassig gefällt wird. Demnach würde *Dextrin* nur in den schmierigen Sorten der *Eschenmanna* vorkommen können, darin aber erst noch gesucht und nachgewiesen werden müssen.

Daneben hatte Flückiger (am angef. O. S. 159) Gelegenheit, durch Dr. Christ in Basel eine gute, 1870 von Dr. Socin aus Diarbekr mitgebrachte Probe der kurdischen

*Eichenmanna* zu acquiriren und chemisch zu prüfen, um mit den erhaltenen Resultaten über die auffallend grosse Differenz in den Bestandtheilen entscheiden zu können, welche einerseits Berthelot und andererseits Ludwig (Jahresb. für 1870 S. 147) darin gefunden zu haben angeben. Diese Manna bildete eine durch viele Blattstückchen grünliche, etwas weiche, beim Schaben weiss werdende, weder etwas adstringirend schmeckende noch zwischen den Zähnen knirschende Masse, die nach dem Verreiben mit Mandelöl im polarisirten Lichte durch und durch krystallinisch erschien, aber weder deutliche Krystalle noch Stärkekörner zu erkennen gab. Bei  $+100^{\circ}$  gab sie 9,24 Proc. Wasser ab und diese getrocknete Masse lieferte dann beim Verbrennen 3,47 Proc. Asche. Heisser 85 gewichtsprocentiger Alkohol löste von der nicht getrockneten Masse 90,6 Procent auf, und der filtrirte Auszug schied beim Verdunsten einige wenige Flocken ab, und lieferte schliesslich einen neutralen, gelblichen und angenehm süss schmeckenden Syrup, der aus der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung schon kalt energisch Kupfer reducirte, nach rechts rotirte und worin sich selbst nach monatelangem Stehen durchaus nichts Krystallinisches erzeugte, in Folge dessen Flückiger sich für berechtigt hält, den Zucker darin für Traubenzucker zu erklären und diesen für den Hauptgewichtstheil der Masse zu nehmen, während er in derselben weder Dextrin noch Rohrzucker und nur eine sehr geringe Menge von Schleim aufzufinden vermochte. Aus diesen Resultaten zieht Flückiger nun den Schluss, dass dieselben mit denen von Ludwig nur in so weit übereinstimmten, dass die Masse im Wesentlichen Traubenzucker, aber weder Dextrin noch Rohrzucker enthalte, und dass daher die von Berthelot untersuchte Masse einen anderen Ursprung gehabt haben werde.

#### Umbelliferae. Dolden.

*Conium maculatum*. Für die genaue quantitative Ermittlung des wirklichen Gehalts an

*Coniin* im Schierling hat Zenoffsky (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland XI, 84) die maassanalytische Bestimmung desselben mittelst der Mayer'schen  $\frac{1}{10}$  normalen Kalium-Quecksilberjodid-Lösung in analoger Art, wie im Vorhergehenden bei *Nicotiana Tabacum* für Nicotin, bei *Cephaelis Ipecacuanha* für Emetin und bei *Aconitum* für Aconitin referirt worden ist, anzuwenden gesucht, aber hier ganz erfolglos, indem er schon bei der Bereitung des *Coniin*-Quecksilberjodids aus reinem *Coniin* durch Versetzen der schwefelsauren Lösung desselben mit einer Kalium-Quecksilberjodid-Lösung (um durch Analyse die Zusammensetzung desselben zu erfahren und eine Grundlage für die Berechnung zu gewinnen) einen Niederschlag bekam, der sich sehr bald unter Ab-

scheidung von Jod in eine ölige Masse verwandelte, woraus die von Dragendorff angegebenen Krystalle des Coniin-Quecksilberjodids nicht zu erhalten waren, und welche mithin eine völlige Zersetzung des Coniins bekundete.

Zenoffsky versuchte daher die von Sonnenschein (Jahresb. für 1857 S. 126) als Reagens auf organische Basen empfohlene Phosphormolybdänsäure in der Art in Anwendung zu bringen, dass er den Titre der Lösung dieser Säure empirisch auf  $\frac{1}{10000}$  Atom Strychnin einstellte und nun mit derselben 6 maassanalytische Bestimmungen abgewogener und in Schwefelsäure gelöster Mengen von reinem Coniin ausführte, bei denen sich allerdings die angewandte Menge vollkommen herausstellte, aber nur dann, wenn er das aus der für das Coniin angenommenen Formel  $= C^{10}H^{14}N$  (?) folgende Atomgewicht 4 Mal grösser der Berechnung zu Grunde legte.

Für so einfach, wie bei der Ipecacuanha, Aconitum etc., hergestellte Auszüge vom Schierling fand er die Phosphormolybdänsäure aber nicht anwendbar, weil sie auch andere Bestandtheile zugleich mit ausfällt. Inzwischen will Zenoffsky mit dieser Säure seine Versuche noch weiter fortsetzen.

Die quantitative Bestimmung des Coniins ist auch von Dragendorff (Untersuchungen aus dem pharmac. Institut in Dorpat. Petersb. 1871 bei Schmitzdorff) durch Titrirung mit Oxalsäure und durch Ausfällung des salzsauren Salzes davon mit salpetersauren Silberoxyd versucht, aber mit Erfolgen, dass er selbst von einer quantitativen Bestimmung des Coniins auf diesen Wegen abstrahirt.

*Sumbulus moschatus*. Aus den „Neuen Memoiren der Kaiserl. Gesellschaft der Naturforscher zu Moskau T. XIII. 1871“ und aus der „Gartenflora Deutschlands, Russlands und der Schweiz. Nov. 1871 S. 324“ werden in dem „Archiv der Pharmacie CC, 176“ einige Mittheilungen von Prof. Kaufmann gemacht, nach denen es die letzte Arbeit desselben gewesen ist, die wahre Stammpflanze der *Radix Sumbuli* botanisch zu untersuchen und in den genannten Memoiren zu beschreiben und zu benennen.

Nach diesen Mittheilungen waren durch den Botaniker Fedtschenko 7 echte Sumbulwurzelpflanzen selbst im Magian-Gebirge in der Nähe von Pentschokend (Bucharei) gesammelt und für den botanischen Garten nach Moskau eingesandt worden, von denen 6 abstarben, aber eine zur kräftigen Vegetation bis zur Fruchtreife gebracht werden konnte, und diese eine ist es nun, welche Kaufmann zu seiner Arbeit verwandt und als eine neue Umbellifere unter dem Namen

*Euryangium Sumbul* beschrieben hat. Ref. standen die genannten Quellen zu einer genaueren Einsicht nicht zu Gebote, aber es will ihm doch scheinen, dass diese Umbellifere dieselbe ist, welche Koch botanisch untersucht und „*Sumbulus moschatus*“ genannt hat, indem das Naturgeschichtliche, was im Jahres-



berichte für 1870 S. 158 darüber mitgetheilt wurde, so gut damit übereinstimmt, dass Ref. die Identität bis auf Weiteres nicht bezweifelt, und welche botanische Bezeichnung der Pflanze wir nun annehmen wollen, darüber haben sich Schriftsteller in Zukunft zu entscheiden.

*Scorodosma foetidum*. Diese Dolde ist von Leutner (Pharmac. Zeitschrift für Russland X, 738) in einem Theil ihrer Heimath, wo man keinen Stinkasant daraus gewinnt (vergl. Jahresb. für 1861 S. 47) selbst beobachtet worden und gibt derselbe darüber das Folgende an:

Südwestlich von Taschkent zwischen dem Sir-Darja und dem Gebirge Kura-tau liegt ein kleiner Theil der sogenanntes Hungersteppe, welche sich nach Nordwesten bis fast zum Aralsee erstreckt. Dieser Theil, im Westen und Süden vom Gebirge, im Osten von Sir-Darja eingeschlossen, zeichnet sich durch einen sehr festen und harten, Kalk- und Salz-haltigen Boden aus, welcher erst weiter im Nordwesten zum Aralsee hin sandig wird. Hier, ungefähr 15 bis 25 Werst sowohl von Sir-Darja als auch vom Gebirge entfernt, erblickte nun Leutner schon von Ferne die *Scorodosma foetidum* als eine 2 bis 3 $\frac{1}{2}$  Fuss hohe Pflanze mit mächtigem Stengel, und zeigte sich diese Dolde dann um so häufiger, je weiter er bis zum Mittelpunkte der Steppe kam, bis ihr Vorkommen nahe bei dem Brunnen *Musur-abat*, wo eine Poststation errichtet worden ist, so häufig wurde, dass die ganze ungeheure Ebene, so weit das Auge reichte, von ihr bedeckt erschien. In Folge optischer Täuschung, der man häufig auf so grossen Flächen ausgesetzt ist, erscheint die Pflanze in der Entfernung viel höher, als sie wirklich ist, und hat Leutner diesen Theil der Steppe nach allen Richtungen durchstreift, aber selten ein Exemplar über 3 Fuss und nie über 3 $\frac{1}{2}$  Fuss Höhe angetroffen. Im Frühjahr, wenn der Boden noch feucht ist, entwickelt sich der oberirdische Theil dieser Pflanze, erreicht in kurzer Zeit seine volle Höhe und blüht gewöhnlich anfangs Mai, um welche Zeit die ganze Gegend von ihrem widrigem Geruch erfüllt ist. Später, nachdem durch die ungeheure Sonnenhitze der Boden ausgetrocknet, vertrocknet auch die Pflanze allmähig unter Verschwinden ihres Geruchs, während der Stengel mit dem Samen bis zum Spätsommer und Herbst stehen bleibt, wo ihn nun der Wind oberhalb der Wurzel abbricht und die Samen verstreudend wegtreibt, und es soll einen ganz eigenthümlichen Anblick gewähren, wenn man die ungeheure Menge von diesen vertrockneten Stengeln sich über einander stürzend und springend vom Winde fortreiben sieht.

Leutner hat nicht erfahren, dass von den Eingeborenen dort Stinkasant gewonnen wird, und glaubt auch, dass eine Gewinnung desselben in der genannten Localität, besonders wegen eines grossen Wassermangels mit grossen Mühen und Entbehrungen verbunden und daher wenig lohnend seyn würde.



## Berberideae. Berberideen.

*Berberis vulgaris*. Die völlig reifen Früchte dieses Sauerdorns, die *Baccae Berberidis* sind von Graeger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVIII, 201) chemisch untersucht worden, und hat er darin nach Procenten gefunden:

Schalen und Kerne	15,58
Aepfelsäurehydrat	5,92
Frucht- oder Traubenzucker	4,67
Gummi	6,61
Aschebestandtheile des Safts	0,06
Wasser	67,16

Neben der Aepfelsäure konnte keine Spur von *Citronensäure* und *Weinsäure* darin erkannt werden, und eben so war auch keine Gerbsäure darin nachzuweisen. Wegen des reichen Gehalts an Aepfelsäure könnten diese Beeren vortrefflich zur Bereitung von äpfelsaurem Kalk und darauf der davon abgeschiedene Saft zur Gährung auf Alkohol benutzt werden.

Die Asche des verdunsteten Safts wies hauptsächlich phosphorsauren Kalk aus, aber auch Kali und nur Spuren von Schwefelsäure aus.

Die Schalen und Kerne gaben 2,2 Proc. Asche welche aus phosphorsaurem Kalk mit nur Spuren von kohlensaurem Kalk bestand.

## Menispermeae. Menispermeen.

*Jateorrhiza Calumba*. Die *Calumbawurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 1005) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden.

Die Wurzel hat einen sehr einfachen Bau. Sie besteht grösstentheils aus Zellengewebe, wenigen Gefässen, wenigen Holzfasern und wenigen Milchsaftgefässen. Die Zellen des Parenchyms sind etwas gross, dünnwandig, sehr unregelmässig in ihrer Form und Grösse. Sie enthalten viele Stärkekörner, welche ebenfalls in der Form und Grösse sehr variiren: die Einzelkörner sind fast rund oder eiförmig und die verwachsenen meist mühlsteinförmig; die Centralhöhle derselben ist in der Form und Lage variirend: die Normalform derselben scheint eine Längsrinne zu seyn, wiewohl sie auch als ein einfacher Punkt oder ein 3 bis 4strahliger Riss erscheint. Die Polarisations-Phänomene variiren nach der Form der Körner und der Lage der Centralhöhle, aber in allen Einzelkörnern zeigt sich deutlich ein schwarzes Kreuz, welches bei den verwachsenen Körnern etwas schwieriger erkannt wird. Diese Stärke ist in allen ihren Gestalten charakteristisch, aber sie macht bei der Herstellung eines mikroskopischen Präparats viele Sorgfalt nöthig, wegen der grossen Zartheit der die Körner bekleidenden Membran, und Glycerin und Gummiwasser leisten dabei die besten Dienste.

Die grubigen Gefässe sind gross, aber weder zahlreich noch regelmässig vertheilt, und gewähren kein Interesse. Die Holzfaseren haben einen gewöhnlichen Typus. Die Zellen der Corticalschichten besitzen keinen eigenthümlichen Character. In dem Gewebe kommen mit Unterbrechungen aus kurzen cylindrischen Zellen bestehende specielle Canäle vor, welche eine gelb gefärbte Substanz vielleicht hauptsächlich das Columbin (Berberin?) einschliessen.

*Cissampelos Pareira*. Die sogenannte *Radix Pareirae* hat Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 1) mikroskopisch studirt und beschrieben. Er nennt sie *Pareira brava vera* ohne entscheidende Nachweisung ihres Ursprungs. Nun hat die „British Pharmacopoeia von 1867“ eine *Pareira* von *Cissampelos Pareira* und eine *Pareira brava* von *Abuta rufescens* und dürfte von Pocklington wohl die letztere verstanden seyn, wobei es aber unentschieden bleibt, ob sie wirklich von der *Abuta rufescens* stammt, und ob sie dieselbe Drogue betrifft, welche Flückiger (Jahresb. für 1869 S. 89) als wahre *Pareira brava* nachweist, von „*Botryopsis platyphylla*“ ableitet und welche derselbe genauer zu characterisiren versprach, was wir aber noch zu erwarten haben. Inzwischen gibt Pocklington von der von ihm untersuchten Probe an, dass sie ein Stammstück von  $\frac{1}{2}$  Zoll im Durchmesser war, woraus wohl zu folgen scheint, dass sie Flückiger's *Pareira brava* war, und er gibt davon Folgendes an:

Das Mark ist schon dem nackten Auge sehr deutlich, häufig sehr excentrisch, und es entsendet strahlige schon ohne Vergrösserung bemerkbare Fortsätze (Medullarstrahlen) gegen die Rinde zu aus. Die Zellen des Marks sind von mittlerer Grösse und unregelmässig, aber in der Form und Grösse variirend. Einige enthalten einen dunkelgelben Inhalt und fast sämmtlich auch Stärke. Die Stärkekörner sind in Form und Grösse sehr variirend, und die grossen können am besten als linsenförmig abgeflachte und mit einem starken Längs-Hilum versehene Körner bezeichnet werden. Im polarisirten Lichte zeigen die Körner bestimmt ein einfaches schwarzes Kreuz. Die kleineren variiren zu sehr, um einfach gruppirt werden zu können, wenn man sie nicht abgerundet polyedrisch nennen will. Nadelförmige oder vielmehr verlängert prismatische Raphiden zeigen sich in speciellen und in der Peripherie des Marks belegenen Zellen und viel kleinere mehr zufällig auch in dem Mark selbst. Die wahren Markzellen sind sehr deutlich grubig mit ovalen Grübchen, ihre Zellwände sind schwach gelblich braun gefärbt und durch secundäre Ablagerungen bedeutend verdickt; sie sind eiförmig, oft kugelig, in der Peripherie mehr kantig und durch die Markstrahlen auch länger gestreckt.

Die Markstrahlen sind sehr charakteristisch, etwas locker an einander haftend, und weniger angular wie gewöhnlich. Zellen mit Raphiden sind in den Strahlen reichlich vorhanden.

Die durch die ansehnlichen Markstrahlen bedingten Gefässbündel bilden beiderseits wohl isolirte, aus porösen Holzfasern und grubigen Gefässen bestehende holzige Massen; die Gefässe davon haben die gewöhnliche Grösse und Form aller Schlinggewächse. Die Holzfasern haben selbst die Natur der Gefässe in Folge der Grösse ihrer Centralhöhle und der geringen Ausdehnung, bis zu welcher sich die Wände verdickt haben. Sie haften nur schwach an einander, sind spröde, sehr lang, schwach kegelförmig ausgehend, auf einen Querschnitt oval und dicht grubig. Die Grübchen sind im Centrum des relativ grossen Ringes oval, enthalten aber weder Stärke noch Raphiden. Die Gefässe variiren sehr in der Grösse und sind ausserordentlich interessant; die grössten sind verworren netzförmig; die Grübchen oval und in einer centralen Begrenzung den Contouren der Reticulation etwas engfolgend, während die Axe der Pore oft parallel mit einer spiraligen Windung in der Zelle liegt. Die Enden dieser Gänge sind etwas abgeflacht, häufig mit einem doppelten Septum oder richtiger mit Unterbrechungen, die von der unabsorbirten Membran der entsprechenden Zellen herrühren, geschlossen. Die Reticulation dieser Septa ist oft sehr merkwürdig und der bei der *Sansevieria guineensis* sehr ähnlich, so wie mehr ausgebildet und weniger regelmässig als die Spiralzellen der Orchideen. In älteren Gängen sind die Membranen zwischen der Reticulation oft resorbirt, und wir haben dann ein wahres netzförmig fasriges Gefäss. In den kleineren Gängen sind diese Reticulationen nicht leicht erkennbar und zuweilen auch fehlend. Die Reactionen eines Polariscope sind sehr bezeichnend, wozu man am besten einen Längsschnitt in Balsam anwendet, den man mit Hülfe eines blauen Selenits betrachtet, dessen optische Achse von der Ebene der primitiven Polarisation von  $13^{\circ}$  zu  $27^{\circ}$  geneigt ist, während die lange Achse der Gänge in rechten Winkeln gegen die Ebene gerichtet ist; unter diesen Umständen sind beim Drehen des Instruments das Bild und die Farbenfolge überraschend und ausgezeichnet schön. Die grösseren Gefässe sind gewöhnlich tief gelb, und an der Längenseite liegen specielle Zellen mit Raphiden.

Die Corticalschichten sind so complex, dass Pocklington sie nicht eben so speciell zu besprechen vermochte. Die Interesse gewährenden Theile derselben sind: mit einer gelblich braun gefärbten Substanz gefüllte *Bastzellen*; etwas ungewöhnlich geformte Zellen des *Epiphloeums*; Bündel von *Raphiden* in eignen Zellen, und speciell noch gewisse sternförmige Zellen, welche letzteren ein besonderes Interesse gewähren: das Centrum derselben ist nämlich porös und kann erkannt werden, wenn man die dasselbe färbende Substanz entfernt, die Poren dringen durch sehr stark verdickte Schichten und communiciren mit den angrenzenden Zellen. Die Structur dieser Zellen kann am besten klar gestellt werden, wenn man sie aus dem umgebenden Gewebe isolirt, was am vollständigsten mit Sulphochromsäure gelingt, deren Anwendung aber wegen ihrer heftigen Wirkung viele Sorgfalt verlangt, so dass

es gerathen ist, sich vorher erst Uebung darin mit Salpetersäure zu verschaffen.

**Paeoniaceae. Päoniaceen.**

*Podophyllum peltatum.* Die Wurzel dieser amerikanischen Päoniacee (*Entenfusswurzel*) ist von Pocklington (Pharm. Journ. and Transact. 3 S. III, 161) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden.

Auf einem Querschnitt ist zunächst die einfache Rundung der grossen Zellen, woraus die Wurzel grösstentheils zusammengesetzt ist, besonders auffällig. Das Centrum der Wurzel ist aus fast cylindrischen Zellen zusammengesetzt, die sich zuweilen an ihrer Vereinigung durch einen fingerähnlichen Fortsatz einander decken, was auf einen Querschnitt irrig für eine starke Anhäufung von Intercellular-Substanzen gehalten werden könnte. Die Adhäsion dieser Zellen zu linearen Reihen ist sehr merkwürdig und sind diese wiederum durch eine kurze Maceration in Wasser leicht zu langen Säulen zu trennen. Sie enthalten grosse Mengen von Stärke in eine albuminartige Substanz eingebettet, deren Verhalten von dem des Inhalts der gewöhnlichen protoplasmatischen Zellen etwas abweicht, welche derselben aber wahrscheinlich sehr nahe verwandt ist, und etwas dextrinartige Substanz beigemischt enthält.

Ein sehr unvollständiger Gefäss-Ring trennt diese Structur von den Cortical-Reihen. Die Gefässbündel sind gewöhnlich vollkommen isolirt und dünn im Verhältniss zu dem Durchmesser der Wurzel. Die Gefässe sind grubig mit langen und engen Grübchen, und könnten meist als treppenförmige Gefässe angesehen werden, wären sie nicht auf einem Querschnitt oval oder kreisförmig. Ihre Wände sind dünn. Die Gefässe sind mit zarten Bastzellen und Canälen begleitet, welche einen dunkel gelbbraunen harzigen Inhalt führen, der zuweilen in die Gefässe eingedrungen ist und dieselbe tief färbt.

Die Zellen der Corticalschichten weichen in ihrer Gestalt und Grösse von den sehr ähnlichen Zellen des centralen Theils bis zu den zusammengedrückten Zellen der äussersten Schicht ab. In keinen Fall bieten sie keine anderen speciellen Formen dar, als bereits schon erwähnt sind. Aus dem runden oder ovalen Umriss der parenchymatischen Zellen auf einem Querschnitt folgt, dass ihre Adhäsion an einander sehr unvollständig ist. Wie würden sonst die Intercellularräume zuweilen mit einer Intercellularsubstanz von complexer und variirender Beschaffenheit, so wie mit einem fingerähnlichen Fortsatz von einer der benachbarten Zellen gefüllt seyn können. Dieses Letztere kommt am seltensten vor. Das Verhalten der Intercellularsubstanz gegen gewöhnliche Reagentien ist verwirrend und zuweilen widersprechend. In einigen Fällen färbt sie sich durch salpetersaures Silberoxyd ganz intensiv, in anderen dagegen gar nicht. Anilinroth färbt sie gewöhn-

lich intensiv aber nicht immer gleich. Eine Lösung von Kaliumbijdodid löst die Substanz auf und isolirt die Zellen. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken wenig darauf ein, und Alkohol und Benzol zeigen keinen merklichen Einfluss darauf.

Die Stärke bildet gewöhnlich Einzelkörner; dieselben sind durch den Druck in den Zellen in der Form verändert, mit einem bestimmt punktirten und oft strahligen Hilus versehen, und zeigen im polarisirten Lichte eine starke Doppelbrechung und das gewöhnliche schwarze Kreuz.

Die reichlich vorhandenen und durch ihre Grösse und Schönheit merkwürdigen Raphiden sind in linearen Reihen an der Seite der Gefässbündel sowohl im Centraltheil als auch in der innersten Corticalschicht vertheilt. Jede Raphide ist in eine zarte Zelle eingeschlossen, welche wenig grösser ist und neben jener ein durchscheinendes halbflüssiges Liquidum, wahrscheinlich Protoplasma, einschliesst. Der zusammengesetzte Krystall ist ferner mit einer Substanz bekleidet, welche durch eine schwache Lösung von salpetersaurem Silberoxyd intensiv gefärbt wird. Die Isolirung dieser Zellen von ihrem Inhalt ist sehr leicht; es reicht dazu schon eine Maceration mit einer schwachen Lösung von Pottasche hin, und grosse können schon durch einfaches Durchschneiden isolirt werden.

#### Ranunculaceae. Ranunculaceen.

*Coptis trifolia*. In einer kaum 1 Gramm betragenden von Heimhilger aus New-Bremen in Nordamerika in einem Briefe mitgetheilt erhaltene Quantität der Wurzel von dieser „Goldzwirn“ genannten Ranunculacee hat Buchner (N. Repert. XXI, 244) das schon früher (Jahresb. für 1870 S. 160) nachgewiesene

*Berberin* gesucht und dabei auch bestätigende Beobachtungen gemacht. Auf S. 243 des Repertoriiums mitgetheilte naturhistorische Angaben von Radlkofer enthalten nichts Unbekanntes.

*Delphinium officinale*. Auf Veranlassung und unter Leitung von Flückiger hat Studer (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 132) aus den sogenannten *Stephanskörnern* sowohl das *Delphinin* als auch das *Staphisagrin* dargestellt und beschrieben.

Die *Darstellung* geschah auf folgende Weise: Die *unzerkleinerten* Stephanskörner wurden mit der 6fachen Menge eines verdünnten und mit Essigsäure schwach angesäuerten Alkohols im Wasserbade 4 Stunden lang digerirt, der dann erzeugte Auszug abfiltrirt, durch Destillation von Alkohol befreit und mit Wasser verdünnt, wodurch sich eine Menge von einem grauen Harz daraus abschied, aber so schwer darin absetzte, dass es nur durch wiederholte Filtrationen vollständig zu entfernen war. Das dann klare Filtrat gab, nach dem Concentriren auf einem Wasserbade und Erkalten, mit Ammoniakliquor einen erheblichen weissen, flockigen und sich rasch absetzenden Niederschlag, der sich beim

Schütteln der Flüssigkeit mit Aether fast völlig darin auflöste. Dann wurde die abgenommene Aetherlösung mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, nach dem Abnehmen des erschöpften Aethers die salzsaure Flüssigkeit wieder mit Ammoniakliquor gefällt und das abgeschiedene Delphinin so oft wiederholt in Aether gelöst, daraus mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und mit Ammoniak ausgefällt, bis die Lösung in Aether völlig farblos geworden und dieselbe beim Verdunsten ein weisses *Delphinin* zurückliess. Aus 1250 Grammen Stephanskörner bekam Studer in dieser Weise 1 Gramm Delphinin, und als er dann dieselben Stephanskörner noch immer unzerkleinert in gleicher Weise noch einmal behandelte, lieferten sie nochmals 0,23 Grammen, zusammen also 1,23 Grammen (= 0,0984 Proc.) reines Delphinin, mithin nahe eben so viel, wie Erdmann (Jahresber. für 1864 S. 189) daraus bekam.

Das in Aether unlösliche *Staphisagrin* wurde bei beiden Behandlungen nur in so geringfügigen Mengen beobachtet, dass an dessen Reindarstellung gar nicht gedacht werden konnte. Dagegen zeigte sich dieses *Staphisagrin* in einer gegen Delphinin relativ ungleich grösseren Menge, als Studer nun dieselben Stephanskörner *zerkleinert* mit einem durch Essigsäure angesäuerten Alkohol extrahirte, den filtrirten Auszug durch Destillation von Alkohol befreite, die rückständige Flüssigkeit von ausgeschiedenem Harz abfiltrirte und das Filtrat mit Ammoniakliquor versetzte; es entstand wieder ein erheblicher Niederschlag, von dem sich aber nur noch Spuren von Delphinin in damit geschüttelten Aether auflösten. Der Niederschlag wurde daher nach dieser Schüttelung mit Aether abfiltrirt, mit Aether gewaschen, in angesäuertem Wasser aufgelöst und aus dieser Lösung wieder durch Ammoniakliquor niedergeschlagen, wobei ein gelatinöser Niederschlag entstand, der aber noch nicht reines *Staphisagrin* war. Zur Reinigung wurde dasselbe in angesäuertem Wasser aufgelöst, aus der Lösung die fremden Begleiter durch Bleizucker niedergeschlagen, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wieder filtrirt, das Filtrat mit reiner Thierkohle zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, die Auszüge vermischt, filtrirt, etwas concentrirt und mit Ammoniakliquor versetzt. Wurde dann der dadurch entstandene Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet, in heissem Alkohol gelöst und die Lösung verdunsten gelassen, so schied sich das *Staphisagrin* in rosarothern Krystallblättern daraus ab. Die Ausbeute ist nicht angegeben worden, aber Studer bemerkt, dass das *Staphisagrin* nach sehr und zwar in der Art wechselnden Verhältnissen in den Stephanskörnern vorkomme, dass diese neben viel Delphinin wenig *Staphisagrin* und umgekehrt neben viel *Staphisagrin* wenig Delphinin enthalten könnten.

Aus der Gewinnungsweise zieht Studer den wohl ganz richtigen Schluss, dass das Delphinin seinen Sitz hauptsächlich in der Schale der Stephanskörner habe, das *Staphisagrin* dagegen im Eiweisskörper und den Cotyledonen derselben.

Das *Delphinin* erscheint bei der angeführten Gewinnung amorph, löst man es aber in absolutem Aether und lässt man diese Lösung freiwillig verdunsten, so tritt es in deutlich erkennbaren rhombischen Prismen auf. Es schmilzt schon bei  $+90^{\circ}$ , während Couerbe den Schmelzpunkt zu  $+120^{\circ}$  angibt, und beim Erkalten erstarrt es ganz deutlich krystallinisch. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Delphinin gar nicht gefärbt, selbst nicht nach einigen Tagen, während es sich nach Couerbe und Henry damit roth färben sollte (Vergl. auch Palm Jahresb. für 1864 S. 190). Enthält aber die Schwefelsäure auch nur eine Spur von Eisen, so farbt sie sich mit Delphinin schön roth. Rührt man die farblose Lösung des Delphinins mit einem in Bromwasser getauchten Glasstab, so entsteht nicht, wie Otto angibt, eine braun violette Färbung, sondern ein amorpher schwefelgelber Niederschlag.

Ausser diesen Reactionen hat Studer noch viele andere gemacht, aber nur die angeführten mitgetheilt um dadurch zu zeigen, dass sowohl Couerbe als auch Erdmann noch kein völlig reines Delphinin und Staphisagrin in Händen gehabt haben könnten. Eben so fand Studer eine von Merck bezogene Probe des Delphinins noch Staphisagrin-haltig (Noch weit weniger rein konnten daher auch die 8,1 Proc. Delphinin gewesen seyn, welche Brandes ursprünglich davon erhalten haben will.).

Endlich so glaubt Studer aus seinen Resultaten folgern zu dürfen, dass die von Couerbe und Erdmann für das Delphinin ermittelte Zusammensetzung wohl noch Modificirungen zu erwarten hätte, und stellt er eine weitere Erforschung dieser Basen in Aussicht.

*Aconitum Napellus*, *Ac. Stoeckeanum* und *Ac. variegatum*. In der Wurzel, dem Stengel, den Blättern, Blütenknospen und den Blüten dieser 3 *Aconitum* Arten, so wie auch in einigem Arzneiformen daraus hat Zenoffsky (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 74—81) den wirklichen Gehalt an

*Aconitin* zu ermitteln gesucht und für diese Aufgabe die maassanalytische Bestimmung desselben mit der Mayer'schen  $\frac{1}{10}$  normalen Kalium-Quecksilberjodid-Lösung eben so einfach und genau befunden, wie für die Bestimmung des Emetins in der Brechwurzel (S. 87 dieses Berichts) und ist dabei auch hier ganz analog zu operiren, wie bei der Brechwurzel ausführlich referirt wurde.

Die maassanalytische Bestimmung des Aconitins mit dem Mayer'schen Reagens ist übrigens auch schon von Procter bei der getrockneten und gepulverten Wurzel von in Amerika und in Europa gewachsenen *Aconitum Napellus* angewandt worden, wobei derselbe in der nordamerikanischen Wurzel 0,42 und in der europäischen Wurzel nur 0,20 Procent Aconitin fand. Zenoffsky citirt nur Procter's Arbeit ohne Beurtheilung, weil ihm die Abhandlung darüber nicht zu Gebote stand; hätte er sie aber in den „Proceedings of the Americ. Pharm. Association XI, 196“

lesen können, so würde er die Operationsweise sicher missbilligt haben, weil Procter die Auszüge aus der Wurzel nicht direct mit Mayer's Reagens titirend ausfällte, sondern das Aconitin daraus erst reiner zu isoliren suchte, wobei davon durch seine Löslichkeit und Zersetzbarkeit (gleich wie beim Emetin) nach seinen Erfahrungen sich viel der Bestimmung entzieht. Ein ähnliches Urtheil würde Zenoffsky auch über die Bestimmungen des Aconitins in der Wurzel des deutschen Aconitum Napellus von Frisch (N. Jahrbuch der Pharmac. XXIII, 140), gefällt haben, wenn er die Originalabhandlung darüber hätte lesen können, indem Frisch das Aconitin aus der Wurzel nach verschiedenen Methoden zu isoliren suchte und dann wog, wobei er je nach denselben 0,83... 0,82... 0,76... 0,63 und 0,85 Proc. Aconitin bekam, und wobei also ebenfalls durch dessen Löslichkeit und Zersetzbarkeit mehr oder weniger verloren gehen musste. Die ohne Angabe der Bestimmungsweise von Hager (Jahresb. für 1863 S. 40) erhaltenen Resultate scheinen Zenoffsky gar nicht bekannt geworden zu seyn, während eine von Hoffmann (die chem.-analyt. Ermittlung des Aconitingehalts. Inaug.-Dissertat. Rostock 1865) befolgte und empfohlene Isolirungs- und Bestimmungsmethode des Aconitins nach ihm gar keine richtige Resultate geben kann. Die Angaben von Liegeois & Hottot (Jahresb. für 1863 S. 142) und von Schoonbroodt (das. für 1869 S. 12) sind von Zenoffsky gar nicht erwähnt worden.

Es kam mithin nun zunächst darauf an, mit einem reinen Aconitin die Fällbarkeit desselben durch das Mayer'sche Reagens und die Zusammensetzung der dadurch gefällten Jodquecksilber-Verbindung zu erforschen, wozu Zenoffsky das Aconitin selbst aus der Aconitwurzel in einer Art darstellen zu müssen glaubte, bei welcher die das Aconitin etwa begleitenden Basen (Napellin, Lycotcin, Acolycin und Aconellin oder Narkotin) nicht verloren gingen, sondern bei dem Aconitin verblieben, und zwar auf folgende Weise:

Er extrahirte 2 Pfund der gepulverten Aconitwurzel 2 Mal nach einander, jedes Mal mit 1 Liter eines 85procentigen Alkohols und 4 C.-C. verdünnter Schwefelsäure, sättigte die überschüssige Säure in den vermischten und filtrirten Auszügen bis zu einer nur noch schwach sauren Reaction mit Kalilauge, destillirte im luftverdünnten Raume den Alkohol davon ab, verdünnte den Rückstand mit Wasser und filtrirte die nun trübe Mischung, um das Filtrat ebenfalls im luftverdünnten Raume auf ein kleines Volum einzudampfen, dann Fett und Harz daraus mit Petroleumäther auszuschütteln, hierauf mit Ammoniak alkalisch zu machen und das dadurch freigemachte Aconitin durch wiederholtes Schütteln mit Chloroform zu extrahiren. Die Chloroform-Auszüge hinterliessen dann beim Verdunsten ein gelbbraunes Aconitin, welches Zenoffsky noch 2 Mal nach einander in schwefelsäurehaltigem Wasser wieder auflöste, und daraus nach dem Versetzen mit Ammoniak durch Chloroform wieder auszog, worauf dieses Chloroform



beim Verdunsten das Aconitin als ein schmutzig weisses Pulver (die Menge ist nicht angegeben) zurückliess, welches sich in Chloroform und in Schwefelsäure-haltigem Wasser leicht und vollkommen, in Aether dagegen schwer löste, auch die von Aconitin bekannten reizenden Wirkungen auf Schleimhäute erwies, und welches von Zenoffsky daher für seine Zwecke als vollkommen verwendbar angesehen wurde.

Bei der Prüfung dieses Aconitins auf die Reaction-Empfindlichkeit mit dem Kalium-Quecksilberjodid fand Zenoffsky, dass dieses Reagens in einer Flüssigkeit, welche 0,00005 Gramm Aconitin in 1 Cub. Centim. enthält, eine noch deutliche Reaction hervorbringt. Beim Aconitin ist also die Empfindlichkeit etwas geringer wie beim Emetin, und muss daher auch bei quantitativen Bestimmungen eine entsprechende Correction in der Art erfolgen, dass man für jeden C. C. der Fällungsflüssigkeit 0,00005 Grm. Aconitin der davon maassanalytisch gefundenen Menge hinzuaddirt.

Darauf bereitete Zenoffsky aus einer Lösung dieses Aconitins in schwefelsäurehaltigem Wasser durch Kalium-Quecksilberjodid die entsprechende Aconitin-Verbindung und bestimmte in dieser den Gehalt an Quecksilber, um nach der Menge desselben mit Hinzulegen von 2 J das Atomgewicht für das Aconitin zu berechnen und dadurch eine richtige Grundlage für die Berechnung des Aconitins bei dessen maassanalytischen Arbeiten zu gewinnen. Die Resultate entsprachen der von Planta (Jahresb. für 1850 S. 37) aufgestellten Formel  $= C_{60}H_{94}NO_{14}$  (mit dem Atomgewicht = 6668,82) so nahe, dass Zenoffsky darin eine Bestätigung derselben erblickt, und anzunehmen sich berechtigt hält, dass allemal 1 Cub.-Centim. der Mayer'schen  $\frac{1}{10}$  normalen Kalium-Quecksilberjodid-Lösung (S. 88 dieses Berichts) 0,02665 Grammen Aconitin ausfällt und bis auf die vorhin erwähnte geringe Corrections-Zulage nachweist.

Zenoffsky betrachtet jedoch den so ermittelten Gehalt nicht als reines Aconitin, sondern als den Inbegriff von demselben mit eventuell daneben im Aconitum vorkommenden und oben genannten Basen, aber mit der Bemerkung dass, wenn die letzteren wirklich vorhanden seyn sollten, die Quantität derselben zufolge des von ihm für das Aconitin berechneten Atomgewichts doch nur eine höchst geringe seyn und auf die ermittelte Menge von Aconitin keinen reellen Einfluss haben könne. Mit dem Fröhdeschen Reagens (Jahresb. für 1866 S. 261) will er übrigens in dem von ihm bereiteten Aconitin eine Andeutung auf Narkotin beobachtet haben, während z. B. Gröves (Jahresb. für 1866 S. 99) die Existenz von Narkotin (Aconellin) in Aconitum-Arten völlig in Abrede stellt.

Das von Zenoffsky bereitete Aconitin enthielt 10 Procent Wasser, und als er dann unter Berücksichtigung desselben 4 Portionen davon in schwefelsäurehaltigem Wasser löste, die Lösung titirend mit dem Mayer'schen Reagens ausfällte und die Resultate nach den vorhergehenden Erörterungen berechnete, erhielt er

die angewandten Mengen so nahe zu wieder, (nämlich 0,10980 Grm. von 0,117; 0,10015 Grm. von 0,10107; 0,13465 Grm. von 0,139 und 0,139835 Grm. von 0,14194), dass er diese Bestimmungen des wirklichen Gehalts an Aconitin in den verschiedenen Aconitum-Arten und deren Theilen als vollkommen befriedigend ansieht, vorausgesetzt, das man die Auszüge aus demselben ohne partielle Zerstörung und Verlust des Aconitins für die titirende Fällung herstellt, und formulirt er daher das Verfahren für die Praxis im Allgemeinen folgendermassen.

Nachdem man in der Weise, wie bei der *Ipecacuanha* angegeben worden, aus den vorliegenden Theilen der Aconitum-Arten mit 85procentigem Alkohol und wenig Schwefelsäure einen Auszug bereitet hat, von dem allemal 10 Cub.-Centim. genau 1 Gramm des Materials entsprechen, befreit man die für die titirende Bestimmung davon abgemessene Anzahl von Cub.-Centimetern durch Verdunsten von Alkohol, fällt sie mit dem Mayer'schen Reagens bis die Tüpfelprobe eine völlige Ausfällung bekundet, und bestimmt sowohl die von Fällungsmittel verbrauchten Cubic-Centimeter als auch die Cubic-Centimeter der gesammten Flüssigkeit (Fällflüssigkeit + Mayer's Reagens). Dann multiplicirt man die Zahl der vom Fällungsmittel verbrauchten C. C. mit 0,02665 ( $\frac{1}{20000}$  vom Atom des Aconitins, berechnet nach  $H = 1$ ), und addirt dem sich daraus ergebenden Aconitin so viele male 0,00005 zu, als die gesammte ausgefällte Flüssigkeit in C. C. umfasst. Gesetzt es wären 4 C. C. von dem Mayer'schen Reagens erforderlich gewesen und die ausgefällte Flüssigkeit messe 64 C. C., so sind

$$\begin{aligned} 0,02665 \times 4 &= 0,10660 \\ 0,00005 \times 64 &= 0,00320 \end{aligned} \quad = 0,10980,$$

in den für die Fällung abgemessenen Cub.-Centimetern der Flüssigkeit wären also 0,10980 Gramm Aconitin vorhanden.

Stellt man nun in der angeführten Weise sogleich eine grössere Menge, z. B. aus 15 Gramm der gepulverten Aconitwurzel 150 Cubic-Centimeter Auszug dar, so kann man damit gleich hinter einander mehrere, sich controlirende Bestimmungen machen und auch die erhaltene Menge sogleich auf Procente für die Wurzel berechnen; gebrauchten z. B. von den 150 Cubik-Centim. 40 C.-C. von Mayers Reagens 2,6 C.-C.. und messe die Flüssigkeit nach dem Titiren 45 C. C. so sind

$$\begin{aligned} 0,02665 \times 2,6 &= 0,06929 \\ 0,00005 \times 45 &= 0,00225 \end{aligned} \quad = 0,07154.$$

Die für die Fällung abgemessenen 40 C.-C. Auszug enthalten also 0,07154 Gramm Aconitin, welche in 4 Gramm der Aconitwurzel vorkommen, und nach der Gleichung  $4: 0,07154 = 100: 1,7885$  besitzt dieselbe einen Gehalt von 1,7885 Procent Aconitin.

Auf diese Weise hat Zenoffsky nun eine grosse Anzahl von Aconitin-Bestimmungen in sowohl mit Wasser als auch mit Alkohol und wenig Schwefelsäure nach seinen Vorschriften bereiteten Auszügen gemacht, deren Resultate nach obigen Erörterungen nun

ganz kurz vorgeführt werden können, wobei ein eingeschobenes „mit Wasser“ die Bereitung des Auszugs dazu mit Wasser und etwas Schwefelsäure, und ein eingeschobenes „mit Alkohol“ die Bereitung des Auszugs mit Alkohol ausdrückt.

#### A. *Aconitum Napellus*:

1. Die *Wurzel* davon lieferte (mit Wasser) 1,7885 und 1,65, dagegen (mit Alkohol) 1,43 und 1,5 Procent Aconitin.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Wurzel 12,8 Procent Wasser enthielt, und dass, wenn man das Aconitin aus den Auszügen erst durch Chloroform ausschüttelt, nach dem Verdunsten desselben wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und nun titriert, in Folge seiner Löslichkeit und Zersetzbarkeit erheblich weniger erhalten wird; bei einem Versuche dieser Art erhielt Zenoffsky z. B. nur 1,08 Procent.

2. Die *Stengel* mit 55,39 Proc. Vegetationswasser lieferten (mit Alkohol) 0,1166 Proc., andere *Stengel* mit nur 51,21 Proc. Vegetationswasser dagegen 0,1236 Procent Aconitin.

3. Aus *Blättern* mit 81,3 Proc. Vegetationswasser von Pflanzen mit nur Blütenknospen bekam Zenoffsky (mit Alkohol) 0,1699 Proc., aus anderen *Blättern* mit nur 79,2 Proc. Vegetationswasser dagegen 0,176 Proc. Aconitin.

4. Aus *Blütenknospen* mit 17,3 (77,3 oder 71,3?) Procent Vegetationswasser wurden (mit Alkohol) 0,435 Proc. Aconitin erhalten.

5. Aufgebrochene *Blüthen* mit 79,4 Proc. Vegetationswasser lieferten (mit Alkohol) 0,3418 Procent Aconitin.

Die Blüthen von *Aconitum Napellus* sind mithin, namentlich vor dem Aufblühen reicher an Aconitin, wie die Blätter und diese wiederum reicher, als die Stengel. — Ausserdem hat Zenoffsky auch den Gehalt an Aconitin in der Tinctura und in dem Extractum *Aconiti* bestimmt, aber ohne die Bereitungsweise dieser beiden Arzneiformen anzugeben:

In der *Tinctura Aconiti* fand er nach dem Versetzen mit ein wenig Schwefelsäure und Wegdunsten des Alkohols bei 2 Versuchen 0,1 und 0,116 Proc. Aconitin.

In dem *Extractum Aconiti* fand er nach dem Auflösen in schwefelsäurehaltigem Wasser dagegen bei 2 Versuchen 6,12 und 6,5 Proc. Aconitin.

#### B. *Aconitum Stoerkeanum*:

1. Die *Stengel* mit 69,5 Proc. Vegetationswasser von blühenden Pflanzen wiesen (mit Alkohol) einen Gehalt von 0,277 Proc. Aconitin aus.

2. Die *Blätter* mit 80,6 Proc. Vegetationswasser und von blühenden Pflanzen stellten (mit Alkohol) 0,271 Proc. Aconitin heraus.

3. Die *Blüthen* mit 86,8 Proc. Vegetationswasser ergaben (mit Alkohol) einen Gehalt von 0,7294 Procent Aconitin.



C. *Aconitum variegatum*:

1. Die *Stengel* mit 60,2 Proc. Vegetationswasser von der blühenden Pflanze lieferten (mit Alkohol) 0,109 Procent Aconitin.

2. Die *Blätter* mit 77,3 Proc. Vegetationswasser von derselben Pflanze (mit Alkohol) ergaben 0,167 Procent Aconitin.

3. Die *Blüthen* mit 71,3 Proc. Vegetationswasser ergaben (mit Alkohol) einen Gehalt von 0,435 Proc. Aconitin.

Auch bei diesen letzteren Aconitum-Arten sind die Blüthen reicher an Aconitin wie die Blätter und diese wiederum reicher wie die Stengel. Die Wurzeln derselben hat Zenoffsky nicht weiter untersucht, was aber wichtig gewesen wäre, da sie wohl häufig für die von Aconitum Napellus verwandt zu werden scheinen. Führen wir nun die Resultate tabellarisch auf, so enthielten

	A. Napellus	A. Stoeckeanum	A. variegatum
Wurzel	1,65 bis 1,7885	—	— % Aconitin
Stengel	0,1166 „ 0,1236	0,277	0,109 % „
Blätter	0,1699 „ 1,176	0,271	0,167 % „
Knospen	0,435	—	— „
Blüthen	0,3418	0,7294	0,435 % „

und es ist demnach leicht zu ermässigen, welche von den 3 Aconitum-Arten die wirksamere ist, und zu welcher Zeit die krautartigen Theile davon am meisten Aconitin enthalten, in welcher Vegetationsperiode dieselben also davon eingesammelt werden sollten, wobei auch die schönen Arbeiten von Schroff (Jahresb. für 1871 S. 102) zu vergleichen sind. — Vergl. auch die Artikel „Nicotiana Tabacum“, „Cephaelis Ipecacuanha“ und „Conium maculatum“ in diesem Bericht.

Bei seinen Studien über das *krystallisirbare Aconitin*, deren Resultate weiter unten in der Pharmacie vorkommen werden, hat ferner Duquesnel auch noch auf andere eigenthümliche Bestandtheile in der Aconitwurzel, namentlich auf das von Smith (Jahresb. für 1870 S. 170) darin aufgestellte *Aconellin* (Narkotin?) seine Aufmerksamkeit gerichtet, das letztere jedoch, wenigstens in der Wurzel nicht erkannt. Er stiess dabei aber noch auf einen anderen wirksamen Bestandtheil, ohne denselben völlig rein zu isoliren, und zwar in der Flüssigkeit, woraus nach dem Versetzen mit doppelt kohlensaurem Natron im Ueberschuss das krystallisirbare Aconitin mittelst Aether ausgeschüttelt erhalten worden war. Dieselbe wurde zum Extract verdunstet, dasselbe mit reinem Sand vermischt, damit zur Trockne gebracht, die durch den Sand zertheilte Masse nochmals wiederholt mit Chloroform behandelt, um mögliche Reste von Aconitin völlig daraus zu entfernen, dann in Alkohol gelöst, die Lösung von Sand etc. abfiltrirt und verdunstet, wobei ein gelbliches zerfliessliches Extract erhalten wurde, welches auf einen Vogel noch anästhesirend und in grösserer Menge tödlich einwirkte. Duquesnel überlässt es nun Anderer Versuchen zu entscheiden, ob diese Wirkung von einem Rückhalt an Aconitin oder von einem davon verschiedenen Körper, z. B.

Hübschmann's Napellin, begründet wird (Jedenfalls bekundet sich Smith's Aconellin dabei durchaus nicht).

Den letzten Abschnitt seiner Abhandlung widmet Duquesnel, wie schon im vorigen Jahresberichte S. 296 angedeutet worden ist, zweckmässigen Arzneiformen von Aconitum, und zwar nicht allein der Bereitung derselben, sondern insbesondere auch der dazu zu wählenden Aconitum-Art und des davon anzuwendenden Theils, um jene Arzneiformen daraus von sicherer und constanter Wirkung erzielen zu können. — Als hierfür zu Gebote stehende Aconitum-Arten führt Duquesnel auf:

1. *Aconitum ferox* als wirksamste Art, nicht weil sie einen energischer wirksamen Körper enthalte, sondern weil sie von seinem *krystallisirbaren Aconitin* eine grössere Menge einschliesse, wie alle anderen Aconitum-Arten.

Ueber diese Aconitum-Art und insbesondere über deren „Bikh“ genannten Wurzelknollen haben in den letzteren Jahren bekanntlich mehrseitige, in den vorhergehenden Jahresberichten referirte Verhandlungen stattgefunden, aus denen wohl eben so klar als entschieden folgt, dass Duquesnel sich bei seiner so eben angeführten Behauptung, dass die Knollen von Aconitum ferox nur das von ihm aus anderen Aconitum-Arten dargestellte krystallisirbare Aconitin enthalten, im Irrthum befindet. Groves (Jahresb. für 1870 S. 171) hat noch zuletzt aus den „Bikh“ genannten Knollen allerdings ein krystallisirbares Aconitin (20 Grains aus 1 Pfund) erhalten, welches Duquesnel's Aconitin zu seyn scheint, daneben aber auch 8 Grains der ungleich giftigeren Base, welche *Pseudaconitin* etc. genannt worden ist, und bleibt es nach Flückiger's Erörterungen (Jahresb. für 1870 S. 166) selbst noch fraglich, ob alle von Groves angewandten Knollen, ausschliesslich von Aconitum ferox und nicht auch theilweise von Aconitum Napellus etc. herrührten. Duquesnel scheint also von den Angaben von Schroff, Hübschmann, Groves, Flückiger etc. keine genauere Kunde gehabt zu haben. Inzwischen kommt darauf in den folgenden Forderungen von Duquesnel weniger an, indem derselbe für die Bereitung der Arzneiformen das Aconitum ferox ausschliesst.

2. *Aconitum Anthora* als weniger wirksam, wie alle übrigen Aconitarten.

3. *Aconitum Lycoctonum* als sehr wirksam, aber bisher nur wenig in Gebrauch gezogen.

4. *Aconitum Napellus* als in Frankreich ausschliesslich benutzte Aconitum-Art, von der er auch ausschliesslich die nachher anzuführenden Arzneiformen zu bereiten verlangt. (Auffallend ist es, dass Duquesnel wenigstens nicht auch noch Aconitum Stoerkianum und Ac. variegatum aufführt und beurtheilt.)

Das Aconitum Napellus enthält das Aconitin in allen seinen Theilen, weniger in den Samen als in den Blättern, und in diesen wiederum weniger als in den Wurzelknollen, und daher soll man nach Duquesnel zu Arzneiformen die Blätter davon ver-

werfen und nur die Wurzelknollen von *wildwachsenden* Pflanzen vorziehen und wählen mit ganz specieller Berücksichtigung der folgenden Verhältnisse:

Klima, Alter, natürlicher Standort, Cultur und Zeit der Einsammlung haben nämlich, wie auch schon durch Schroff etc. bekannt ist, einen grossen Einfluss auf den Gehalt an Aconitin: Ein natürlicher Standort, ein steiniger Boden und eine gebirgige Landschaft, wie die Vogesen und die Schweiz, sind der Erzeugung von Aconitin in der Pflanze am günstigsten; im Süden wird die Pflanze daran reicher, wie im Norden, so dass nach Linné die Norweger und Lappländer die jungen Triebe selbst als Nahrungsmittel verwenden. Während die Blätter dieser Pflanze beim Trocknen einen grossen Theil ihrer Wirksamkeit verlieren, bewahren sie die Wurzelknollen dabei weit besser.

Nach diesen verschiedenen Verhältnissen zeigen sich die Wurzelknollen im getrocknetem Zustande nach Duquesnel auf eine dreifache Weise wesentlich verschieden:

a. Die Knollen sind unregelmässig (geformt?), hornig und gelblich auf dem Bruch, ähnlich denen von *Aconitum ferox*. Eine sehr kleine Menge des Pulvers davon erregt auf der Zunge das für Aconitum so charakteristische prickelnde und stechend scharfe Gefühl im hohen Grade. Diese Knollenart ist die an Aconitin reichste, aber äusserst selten anzutreffen.

b. Die Knollen haben dasselbe äussere Ansehen wie die in a, zeigen aber im Innern die hornige Beschaffenheit nur an einzelnen Stellen in den periphärischen Schichten, die übrigen Theile dagegen bestehen aus einer mehr oder weniger graulich gelben fasrigen Substanz; das Centrum der Knollen (Kern) besteht aus einer weissen stärkeartigen Substanz, und zwar je weniger bedeutend, desto wirksamer die Knollen, oder auch ganz fehlend, in Folge der Resorption des centralen Theils von den periphärischen Theilen beim Trocknen. Diese Art von Knollen sind nicht so reich an Aconitin, wie die in a erwähnte, eine sehr kleine Menge davon erregt aber doch auf der Zunge das bezeichnete Gefühl sehr stark.

c. Die Wurzelknollen sind sehr aufgeschwollen und verdienen das Prädicat „napiformis“ viel mehr als die übrigen. Die Oberfläche ist eben und mit weisslichen Stumpfen der abgeschnittenen Nebenwurzeln versehen; aussen sind sie eben so gefärbt wie die vorhergehenden, aber im Innern bestehen sie aus einer lockeren, weisslichen stärkeartigen Substanz, welche von der der vorhergehenden Knollen wesentlich verschieden ist. Diese Art von Knollen besitzt nur eine sehr geringe physiologische Wirkung, sie stammt hauptsächlich von cultivirten Pflanzen, zeigt kaum den eigenthümlichen Aconit-Geschmack auf der Zunge und liefert bei der Analyse nur Spuren von Aconitin.

Von diesen 3 Arten soll man nun nach Duquesnel diese dritte unter c angeführte für die Arzneiformen gänzlich zurückweisen, dagegen hierzu die zweite unter b beschriebene oder, in

Ermangelung derselben, die unter a bezeichnete Art wählen. Diese unter a gekennzeichneten Knollen sind jedoch, wie schon angeführt, schwer zu bekommen, während die in der Güte darauf unter b folgenden Knollen eben so leicht als reichlich z. B. aus den Vogesen und von den Schweizer Alpen erreicht werden können.

Nach seinen Erfahrungen erklärt Duquesnel nur 2 Arzneiformen von der bezeichneten Knollenart für zweckmässig und empfehlenswerth, nämlich eine Tinctur und ein Alkohol-Extract, die wir „*Tinctura radicis Aconiti*“ und „*Extractum radicis Aconiti alcoholicum*“ nennen wollen, weil das Material dazu nun einmal keine wahre Knollen (Tubera), wie sie von allen neueren Pharmacopöen genannt werden, sondern wahre Wurzeln betrifft (Jahresb. für 1871 S. 100). — Die

*Tinctura radicis Aconiti* wird erhalten, wenn man allemal 1 Theil feines Pulver der richtig gewählten Wurzel mit 5 Theilen eines 90procentigen Alkohols 8 Tage lang unter öfteren Schütteln maceriren lässt, dann auspresst und filtrirt. 5 Theile dieser Tinctur repräsentiren 1 Theil der trocknen Wurzel. Dieselbe eignet sich jedoch wenig für den inneren Gebrauch, wegen ihres anhaltend stechenden und brennenden Geschmacks. — Das

*Extractum radicis Aconiti alcoholicum* wird erhalten, wenn man die zerkleinerte Wurzel 3 Mal nach einander mit einer angemessenen Menge eines 90procentigen Alkohols 3 Tage lang macerirend extrahirt, jedesmal auspresst, die 3 Auszüge vermischt, filtrirt, das Filtrat durch Destillation aus einem Wasserbade von Alkohol befreit, den Rückstand bei höchstens  $+60^{\circ}$  zu einem steifen Extract verdunstet, und dieses so rasch wie möglich von der Luft abschliesst. Ein Kilogramm des Wurzelpulvers pflegt 160 bis 180 Grammen von diesem Extract zu liefern.

Das Extract zieht nämlich rasch Feuchtigkeit aus der Luft an. Es hat eine gelbliche Kastanienfarbe, riecht nur schwach aber eigenthümlich und besitzt eine so energische Wirkung auf den Organismus, dass man es pro Dosi nur zu 1 bis 2 Centigrammen (welche dem  $\frac{2}{100}$  oder  $\frac{4}{100}$ sten Theil von einem Milligramm des krystallisirten Aconitins entsprechen) oder auch nur zu 3 Centigramm in 24 Stunden verordnet. Man kann es in Gestalt von Pillen dispensiren, deren jede 1 Centigramm Extract enthält, oder auch in Gestalt eines

*Syrupus radicis Aconiti*, dem man durch kalte Vereinigung von 1 Decigramm des Extracts mit 200 Grammen Syrupus Sacchari bereitet. 20 Grammen (1 Esslöffel voll) des Syrupus enthalten 1 Centigramm von dem Extract.

Zur äusserlichen Anwendung empfiehlt Duquesnel die Anwendung des Extracts in Gestalt einer Salbe, oder eine Mischung der Tinctur mit einem fettem Oel oder mit Glycerin.

Als Arzneiformen vom Aconitum sind auch schon von Schroff eine Alkoholtinctur und insbesondere ein Alkoholextract als am zweckmässigsten empfohlen, so wie auch von der neuen deutschen

Pharmacopoe vorgeschrieben worden, von der letzteren aber ohne die im Vorhergehenden als nöthig erkannten Vorbedingungen in Betreff des Materials dazu, und die Tinctur auch nach einem anderen Verhältniss.

Die Wurzelknollen von *Aconitum Napellus* sind ferner von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 102—103) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden, worauf ich hier jedoch um so mehr hinweisen zu dürfen glaube, als dieselben durch die Erforschungen und Beschreibungen von Schroff und von Berg (Jahresb. für 1854 S. 47; für 1859 S. 55 und für 1860 S. 56) zu einer ebenso gründlichen als vollkommenen Kenntniss gebracht worden sind.

#### Polygaleae. Polygaleen.

*Polygala Senega.* Die *Senegawurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 1005) mikroskopisch studirt und beschrieben worden, aber nach der viel gründlicheren Untersuchung und Beschreibung dieser Wurzel von Berg (Jahresb. für 1857 S. 56) glaube ich mit jener Nachweisung hier völlig zu genügen.

Im Jahresberichte für 1868 S. 93 ist ferner mitgetheilt worden, dass die *Senegawurzel* zuweilen mit der Wurzel von dem im Michigan (Nordamerika) wachsenden

*Cypripedium pubescens* untermischt vorkomme, und habe ich die genaue Beschreibung derselben von Flückiger hinzugefügt. Nun aber ist diese Wurzel in Nordamerika officinell und auch in die „Pharmacopoeia of the United States“ aufgenommen worden, und hat daher Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 194 und 297) derselben so, wie sie der amerikanische Handel darbietet, eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und gefunden, dass sie nicht immer die Wurzel der genannten *Cypripedium*-Art ist, sondern dass auch eine in gewissen Beziehungen bestimmt davon verschiedene Wurzel von einer anderen Pflanze dafür eingesammelt und entweder der echten Wurzel ganz substituirt oder theilweise beigemennt wird. Da nun auch diese Wurzel der *Senega* beigemischt vorkommen könnte, so will ich mittheilen, was Maisch darüber kennzeichnend angibt.

Maisch glaubte diese neue Wurzel wegen ihrer Beschaffenheit ebenfalls einer *Cypripedium*-Art zuschreiben zu können, blieb aber anfangs darüber unsicher, auch noch, als ihm Weber in New Albany mitgetheilt hatte, dass man die officinelle „*Radix Cypripedii*“ rücksichtslos von *Cypripedium pubescens* und von *Cypripedium parviflorum* einsammle, weil er über den, der nordamerikanischen Vegetation angehörigen Ursprung alle Zweifel beseitigen wollte. Es gelang ihm dann nachher, die genannten beiden *Cypripedium*-Arten von ihren natürlichen Standorten, die erstere (*pubescens*) durch J. T. King in Middletown (Provinz: Connecticut) und die letztere durch Reppert in Ann Arbor (Prov. Michigan) und durch



MacLagan in Lindsay (am Ontario in Obercanada), in lebenden Exemplaren mit Wurzeln etc. zu erhalten und damit zu constatiren, das die falsche *Radix Cypripedii* von

*Cypripedium parviflorum* erzeugt wird. Der Hauptunterschied zwischen den Wurzeln von *Cypr. pubescens* und von *Cypr. parviflorum* liegt in der Form ihres Rhizoms. Dasselbe ist nämlich von *Cypripedium pubescens* nahe 4 Zoll lang und  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{3}{16}$  Zoll dick, fast ganz horizontal und nur schwach nach abwärts gebogen, während das Rhizom von *Cypripedium parviflorum* zwar ebenfalls etwa nur 3 Zoll lang und  $\frac{1}{8}$  Zoll dick, aber in Entfernungen von  $\frac{3}{4}$  Zoll 3 bis 4 Mal in fast rechten Winkeln auf- und abwärts gebogen ist. Demnach will es scheinen, dass die Wurzel, welche Flückiger (Jahresb. für 1868 S. 93) als von *Cypripedium pubescens* herstammend sehr genau untersucht und beschrieben hat, nicht von dieser Art, sondern von *Cypripedium parviflorum* hergeführt habe. Ausser dieser Form-Verschiedenheit fand Maisch noch eine Differenz in der äusseren Farbe der Wurzeln an dem Rhizom, dieselben sind nämlich bei *C. pubescens* frisch gelblich-braun und nach dem Trocknen viel dunkler, dagegen die von *C. parviflorum* frisch orangebraun und dann beim Trocknen heller bleibend.

Uebereinstimmend fand Maisch beide Wurzeln 1) in der reichlichen Besetzung des Rhizoms mit etwa  $\frac{1}{12}$  Zoll dicken und bis 9 Zoll langen, einfachen Wurzeln; 2) in der relativen Dicke ihrer Rinde zum Holzkörper sowohl beim Rhizom als bei den Wurzeln, in welchen letzteren der Holzkörper  $\frac{1}{4}$  vom Durchmesser ausmacht; 3) in dem eigenthümlichen multrigen Geruch und widrig schleimigen kaum bitteren und nur wenig scharfen Geschmack, und 4) in dem Verhalten von Jod, welches die Rinde der Wurzeln blau färbt und dadurch einen Gehalt an Stärke darin ausweist, den Holzkörper aber nur gelblich färbt, während die Rinde des Rhizoms durch das Jod nur dunkler, aber nicht blau, das Holz in dem Rhizom jedoch gelblich wird. — Im Uebrigen verweise ich auf die citirte Arbeit von Flückiger.

#### Krameriaceae. Krameriaceen.

*Krameria triandra*. Die *Ratanhiawurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 1025) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden, woraus hervorgeht, dass er dabei die eigentlich officinelle *peruvianische* *Ratanhia* in Händen hatte, was er aber nicht bestimmt angibt. Nach den genauen Studien dieser und der übrigen *Ratanhiawurzeln* von Schuchardt (Jahresb. für 1855 S. 47), von Berg (Jahresber. für 1856 S. 48 und für 1865 S. 59) und von Flückiger (Jahresb. für 1869 S. 96) glaube ich diese neue Erforschung nur einfach nachweisen zu dürfen.

## Sarraciniaceae. Sarraciniaceen.

*Sarracinia purpurea*. Bei einer neuen Analyse hat Schmidt (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 38) in dieser Pflanze folgende Bestandtheile gefunden:

Sarraciniasäure	Gerbsäure
Gummi und Eiweiss	Harze
Fett und Wachs	Zellstoff.

Die *Sarraciniasäure* betrifft einen elektro-negativen gelben Farbstoff, der mit Thonerde einen schönen gelben Lack bildet. — Die Asche der Pflanze betrug 3,32 Procent, bestehend aus den Salzen von Kali und Kalk mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure, und nur Spuren von Chloreten.

## Papaveraceae. Papaveraceen.

Die in dieser für die Heilkunde so wichtigen Pflanzenfamilie bis jetzt entdeckten *organischen Basen* sind von Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 93) und von Ludwig (Archiv der Pharmacie CCI, 33) übersichtlich und mit einigen Attributen begleitet zusammengestellt worden, von dem *Erstern* nach dem zunehmenden Gehalt an Kohlenstoff und daher je nach demselben abwechselnd aus den officinellen Arten der Gattungen *Chelidonium* (Chelidonin und Chelerythrin), *Sanguinaria* (Chelerythrin oder Sanguinarin) und *Papaver*, folglich mit Weglassung von *Glaucium luteum* (worin ausser Chelerythrin auch ein Glaucin und ein Glaucopikrin gefunden worden ist), und von *Argemone mexicana* (worin Morphin vorkommen soll), aber dafür mit Hineinziehung sowohl von einigen künstlichen Derivaten einzelner Opiumbasen, als auch von *Fumarin* aus *Fumaria officinalis* und von *Corydalin* aus *Corydalis*-Arten, welche beiden Basen jedoch in Pflanzen vorkommen, die wir doch wohl von den Papaveraceen trennen und den Fumariaceen zutheilen müssen, während der *Letztere* (Ludwig) die Basen der Fumariaceen ausschliesst, die der wahren Papaveraceen nach den einzelnen Arten abgrenzt, die des Opiums ziemlich nach ihrer abnehmenden Wichtigkeit aufstellt, und mehreren Basen ebenfalls einige künstliche Derivate ganz augenscheinlich unterordnet.

Flückiger ist der Meinung, dass man bei der von ihm gewählten Aufstellungsweise durch Vergleichung der Formeln zwischen mehreren Gliedern der der Reihe nach aufgeführten Basen interessante genetische Beziehungen auffassen werde, deren experimentelle Erforschung ein unabsehbares Feld lohnender Arbeit eröffne und selbst einmal dahin führen könne, die betreffenden Basen (natürlich wo solches noch nicht geschehen) beliebig rück- und vorwärts künstlich in einander umzuwandeln. Für die rein speculative Seite der Chemie dürfte die experimentelle Verfolgung einer solchen theoretischen Hinweisung wahrscheinlich wohl einmal sehr interessante und wichtige Resultate ergeben und diese selbst

auch in der practischen Pharmacie mehr oder weniger vorthailhaft verwerthet werden können. Handelt es sich aber um eine zur Erinnerung bestimmte übersichtliche Vorführung der bekannt gewordenen wesentlichen Bestandtheile von Arzneigewächsen in der Pharmacognosie gegenüber der Heilkunde, so kann es Ref. nur zweckmässig finden, wenn man dabei nicht allein die Familien und Gattungen gehörig aus einander hält, sondern auch die eigenthümlichen Bestandtheile, mögen dieselben Basen, Bitterstoffe, Säuren etc. seyn, einer jeden Pflanze speciell zutheilt, und wenn man künstliche Verwandlungsproducte entweder ganz davon fern hält oder, wo sie ein besonderes Interesse gewähren, bestimmt davon abgrenzt und als solche unterordnet, weil sie sonst leicht als natürliche Bestandtheile aufgefasst werden können (wie solches z. B. anfangs mit dem Apomorphin der Fall war) während sie in den galenischen Arzneiformen doch gar nicht vorkommen. Für *Chelidonium majus*, *Sanguinaria canadensis*, *Glaucium luteum*, *Argemone mexicana* und *Papaver Rhoeas* hat eine solche *erinnernde* Vorführung ihrer Bestandtheile wegen der geringen Anzahl offenbar keinen Sinn, für

*Papaver somniferum* dagegen um so viel mehr eine sehr wichtige Bedeutung, als die Anzahl derselben eine gerade durch die jüngsten Entdeckungen von Hesse etc. so erstaunlich grosse geworden ist, dass eine möglichst einfache, die Entdecker, Entdeckungszeit, chemische Natur, sichere oder unsichere Existenz und wichtigsten Derivate derselben klar ausweisende Uebersicht jedem Fachgenossen gewiss sehr erwünscht seyn wird. Schon im Jahresberichte für 1870 S. 186 hatte ich eine kurze Uebersicht der bis dahin im Opium entdeckten natürlichen Bestandtheile aufgestellt, und werde ich dieselbe nun im Folgenden nach den neuesten Entdeckungen vervollständigt und in dem vorhin erwähnten Sinn erweitert wiederholen.

In dieser Uebersicht sind nun die natürlichen Bestandtheile des Mohns nach ihrer chemischen Natur und ungleich sicheren Nachweisung zu Gruppen geordnet und mit Zahlen numerirt in der Reihefolge, wie sie nach einander entdeckt wurden, aufgestellt und ihnen wichtigere Derivate derselben mit Buchstaben bezeichnet unterstellt worden. Nach den den Entdeckern hinzugefügten Jahreszahlen können leicht die Quellen in Zeitschriften aufgesucht werden, in welche die ersten Mittheilungen über die entdeckten Körper niedergelegt wurden, denen sich dann die bis auf den heutigen Tag von ihnen selbst und von anderen mit interessanten Resultaten unaufhörlich weiter verfolgten Studien über dieselben anschliessen, worüber seit 1841 auch in diesen Jahresberichten, namentlich auch in dem gegenwärtigen, immer ausführlich referirt worden ist. — Gefunden sind nun im

#### A. Opium.

α. Sicher constatirte organische Basen:

1. Narcotin (Opian, Anarconite, Trimethylnarcotin) =  $C_{44}H_{46}NO_{14}$  von Derosne 1803. Derivate:

- a. *Bimethylnornarcotin*  $=C^{42}H^{42}NO^{14}$   
 b. *Methylnornarcotin*  $=C^{40}H^{38}NO^{14}$   
 c. *Nornarcotin*  $=C^{38}H^{34}NO^{14}$  } Von Matthiessen und Foster 1868.  
 d. *Tarconin*  $=C^{24}H^{24}NO^6$  von Jørgensen 1869  
 e. *Cotarnin*  $=C^{21}H^{26}NO^6$   
 f. *Opiansäure*  $=C^{20}H^{20}O^{10}$  } von Wöhler 1844.
2. *Morphin*  $=C^{34}H^{38}NO^6$  von Sertürner 1804. Derivate:  
 a. *Oxymorphin*  $=C^{34}H^{38}NO^8$  von Schützenberger 1865 (Scheint mit dem unter 5 folgenden Pseudomorphin identisch zu seyn.)  
 b. *Desoxymorphin*  $=C^{34}H^{38}NO^4$  von Wright 1871.  
 c. *Apomorphin*  $=C^{34}H^{34}NO^4$  von Matthiessen & Wright 1871.  
 d. *Bromomorphid*  $=C^{34}H^{36}BrNO^4$   
 e. *Bromotetramorphin*  $=C^{136}H^{150}Br^4N^4O^{24}$   
 f. *Chlorotetramorphin*  $=C^{136}H^{150}Cl^4N^4O^{24}$  } von Wright 1872.
3. *Codein* (Paverin)  $=C^{36}H^{42}NO^6$  von Robiquet 1832. Derivate:  
 a. *Dicodein*  $=C^{72}H^{84}N^2O^{12}$   
 b. *Tricodein*  $=C^{105}H^{126}N^3O^{18}$   
 c. *Tetradodein*  $=C^{141}H^{168}O^{24}$   
 d. *Desoxycodein*  $=C^{36}H^{42}NO^4$   
 e. *Bromocodid*  $=C^{36}H^{40}BrNO^4$   
 f. *Chlorocodid*  $=C^{36}H^{40}ClNO^4$   
 g. *Apocodein*  $=C^{36}H^{38}NO^4$  von Matthiessen & Burnside 1871.
4. *Narcein*  $=C^{46}H^{58}NO^{18}$  von Pelletier 1833.  
 5. *Pseudomorphin* (Phormin)  $=C^{34}H^{38}NO^8$  von Pelletier 1835.  
 6. *Thebain* (Paramorphin)  $=C^{38}H^{42}NO^6$  von Pelletier 1835.  
 a. *Thebenin*  $=C^{38}H^{42}NO^6$   
 b. *Thebaicin*  $=C^{34}H^{42}NO^6$  } von Hesse 1870 (beide unter sich und mit Thebain isomerisch.)
7. *Papaverin*  $=C^{42}H^{42}NO^8$  von Merck 1848. Derivate:  
 a. *Nitropapaverin*  $=C^{42}H^{42}NO^4NO^8$   
 b. *Brompapaverin*  $=C^{42}H^{40}BrNO^8$  } von Anderson 1855.
8. *Opianin*  $=C^{66}H^{72}N^2O^{20}$  von Hinterberger 1851.  
 9. *Cryptopin*  $=C^{42}H^{46}NO^{10}$  von Smiles und T. & H. Smith 1864. Derivat:  
*Nitrocryptopin*  $=C^{42}H^{44}NO^4NO^{10}$  von Hesse 1872.
10. *Meconidin*  $=C^{42}H^{46}NO^8$   
 11. *Lanthopin*  $=C^{46}H^{50}NO^8$   
 12. *Codamin*  $=C^{40}H^{50}NO^8$   
 13. *Laudanin*  $=C^{40}H^{50}NO^8$   
 14. *Laudanosin*  $=C^{42}H^{54}NO^8$   
 15. *Protopin*  $=C^{40}H^{38}NO^{10}$   
 16. *Hydrocotarnin*  $=C^{24}H^{30}NO^6$  } von Hesse 1871.

β. Unsichere und vermuthete organische Basen:

1. *Porphyroxin* (Opin), von Merck 1837 aufgestellt, wird von Hesse 1870 für ein Gemenge von mehreren Opiumbasen und daher für nicht existirend erklärt.
2. *Metamorphin* von Wittstein 1860 aufgestellt, aber nicht befriedigend erwiesen, auch von Anderen noch nicht wieder gefunden.
3. *Rhoeadin*  $=C^{42}H^{42}NO^{12}$  ist von Hesse unter den Bestandtheilen des Opiums zwar einmal vermeintlich bemerkt, aber auch (Jahresb. für 1869 S. 108) als darunter nicht vorkommend widerrufen worden.

4. *Deuteropin* =  $C^{40}H^{42}NO^{10}$  (?) von Hesse 1871 als eine dem Cryptopin sehr anhaftende und damit homologe Base vermuthet. Irrthümlich ist daher die Angabe im vorigen Jahresberichte S. 114, dass Hesse das Cryptopin besser Deuteropin zu nennen vorschläge.

γ. Stickstofffreie neutrale Körper.

Hierher gehört bis jetzt nur das

*Meconin* (Opianyl) =  $C^{20}H^{20}O^8$ , von Dublanc 1836 entdeckt. Scheint nach Berthelot (Jahresb. für 1859 S. 139) den Alkoholen anzugehören.

δ. Organische Säuren.

1. *Meconsäure* =  $C^{14}H^8O^{14}$  von Sertürner 1805. (Ist sicher constatirt.)

2. *Thebolacticsäure* (Thebomilchsäure). Ist von T. & H. Smith als Bestandtheil des Opiums aufgestellt, aber von Buchanan (Jahresb. für 1870 S. 187) für gewöhnliche Gährungs-Milchsäure erklärt worden.

B. *Fructus Papaveris immaturi*:

- |                    |                       |                       |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. <i>Morphin</i>  | 3. <i>Papaverin</i>   | } von Deschamps 1864. |
| 2. <i>Narcotin</i> | 4. <i>Papaverosin</i> |                       |

Das unter 3 angeführte *Papaverin* ist mit dem Papaverin des Opiums nicht als identisch zu betrachten und, gleichwie auch das Papaverosin weder analysirt noch sicher constatirt.

Hieran schliesst sich nun eine eben so umfangreiche wie interessante und wichtige Arbeit von Hesse (Ann. der Chem. und Pharmac. Suppl. VIII, 261–335) über die eigenthümlichen

*Bestandtheile des Opiums*, worin derselbe die merkwürdigen Resultate einer gründlichen Untersuchung der Mutterlauge, wie sie bei der Bearbeitung des Opiums nach dem Robertson'schen Verfahren (Jahresb. für 1871 S. 111) abfällt, ausführlicher abhandelt, als solches in seiner ersten Mittheilung darüber in den „Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft“ geschehen ist, nach welcher mein Referat im vorigen Jahresberichte S. 111 verfasst wurde, an welches daher die neue ausführliche Abhandlung jetzt noch verschiedene Nachträge zu machen fordert.

In der erwähnten Mutterlauge hat Hesse ausser Resten von *Morphin*, *Codein*, *Pseudomorphin* und *Narcotin* nicht allein *Thebain*, *Narcein*, *Papaverin* und *Cryptopin*, welche Basen daraus schon von Pelletier etc. erhalten worden waren, sondern auch *Meconidin*, *Lanthopin*, *Laudanin*, *Codamin*, *Protopin*, *Laudanosin* und *Hydrocotarnin* gefunden, wovon er die ersteren 4 schon bei einer anderen Behandlung des Opiums (Jahresb. für 1870 S. 173) entdeckt hatte, die letzteren 3 aber erst aus der genannten Mutterlauge bekam, und mittelst der von ihm ermittelten und in Anwendung gebrachten Behandlungsweise derselben war Hesse im Stande, die genannten Basen sämmtlich nach einander daraus zu



isoliren, ausgenommen das *Meconidin*, weil dieses dabei zersetzt wurde, und zu dessen Darstellung also das frühere Verfahren (Jahresb. für 1870 S. 174) noch beibehalten bleiben muss. Die zur Isolirung der übrigen 14 Basen führende Behandlungsweise der Mutterlauge ist schon im vorigen Jahresberichte S. 112—113 bis auf die endliche Ausscheidung der 3 letzten Basen (Protopin, Landanosin und Hydrocotarnin) und des Cryptopins mitgetheilt worden, welche aus der neuen ausführlichen Abhandlung hier nun daran geknüpft werden kann.

Nachdem das saure weinsäure Thebain abfiltrirt worden, wird das Filtrat in der Wärme genau mit Ammoniakliquor neutralisirt, auf 100 Theile mit 3 Theilen doppelt-kohlensaurem Natron, welches mit Wasser abgerieben worden ist, vermischt und ruhig gestellt. In Zeit von etwa 8 Tagen hat sich dann eine schwarze pechartige Masse daraus abgeschieden und eine wenig gefärbte klare Flüssigkeit erzeugt, die man von jener abgiesst und mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wobei ein harziger Niederschlag in reichlicher Menge entsteht, den man abscheidet, um zunächst die Flüssigkeit davon mit Benzin auszuschütteln und mit den dabei erhaltenen Benzin-Auszügen den harzigen Niederschlag siedend zu extrahiren. Man lässt dabei die entstandene Lösung mit dem ungelösten Theil des Niederschlags bis auf etwa  $+40^{\circ}$  erkalten und giesst sie dann davon ab, um jene Lösung (A) auf Laudanosin und Hydrocotarnin, und den ungelösten Theil des Niederschlags (B) auf Protopin und Cryptopin gesondert zu bearbeiten.

Die mit A bezeichnete *Lösung* in Benzin wird mit einer gesättigten Lösung von Natronbicarbonat in Wasser geschüttelt und klar davon wieder abgeschieden einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, wobei sich in kurzer Zeit das *Laudanosin* daraus abscheidet, welches dann weiter, wie nachher bei seiner Beschreibung folgt, gereinigt wird. Nach vollendeter Ausscheidung des Laudanosins leitet man in die davon abfiltrirte Benzinflüssigkeit vorsichtig Salzsäuregas, wodurch sich nun salzsaures *Hydrocotarnin* daraus niederschlägt, welches abfiltrirt und dann weiter behandelt wird, wie nachher bei seiner Beschreibung vorkommt.

Der mit B bezeichnete *Theil des Niederschlags*, welcher von dem Benzin nicht gelöst worden war, enthält ausser Protopin und Cryptopin noch einen Rest von Thebain. Löst man das Gemisch in verdünnter Salzsäure auf und fügt man dann so lange concentrirte Salzsäure hinzu, bis dadurch keine Trübung mehr erfolgt, so bleibt das Thebain aufgelöst, während sich ein Gemisch der salzsauren Salze von Protopin und Cryptopin daraus abscheidet. Aus diesem Gemisch werden nun die beiden Basen durch Ammoniak frei gemacht und abgeschieden, dann mittelst Oxalsäure im Ueberschuss behandelt, wodurch sie in saure oxalsäure Salze verwandelt werden, von denen sich das von Cryptopin ausscheidet, während das von Protopin in der Flüssigkeit aufgelöst wird. Aus dem ersteren wird das *Cryptopin* rein erhalten, wenn man das

4. *Deuteropin* =  $C^{10}H^{12}NO^{10}$  (?) von Hesse 1871 als eine dem Cryptopin sehr anhaftende und damit homologe Base vermuthet. Irrthümlich ist daher die Angabe im vorigen Jahresberichte S. 114, dass Hesse das Cryptopin besser Deuteropin zu nennen vorschläge.

γ. Stickstofffreie neutrale Körper.

Hierher gehört bis jetzt nur das

*Meconin* (Opianyl) =  $C^{20}H^{20}O^5$ , von Dublanc 1836 entdeckt. Scheint nach Berthelot (Jahresb. für 1859 S. 139) den Alkoholen anzugehören.

δ. Organische Säuren.

1. *Meconsäure* =  $C^{14}H^{10}O^{14}$  von Sertürner 1805. (Ist sicher constatirt.)

2. *Thebolacticsäure* (Thebomilchsäure). Ist von T. & H. Smith als Bestandtheil des Opiums aufgestellt, aber von Buchanan (Jahresb. für 1870 S. 187) für gewöhnliche Gährungs-Milchsäure erklärt worden.

B. *Fructus Papaveris immaturi*:

- |                    |   |
|--------------------|---|
| 1. <i>Morphin</i>  | 3. <i>Papaverin</i> , von Deschamps 1864. |
| 2. <i>Narcotin</i> | 4. <i>Papaverosin</i>                     |

Das unter 3 angeführte *Papaverin* ist mit dem Papaverin des Opiums nicht als identisch zu betrachten und, gleichwie auch das Papaverosin weder analysirt noch sicher constatirt.

Hieran schliesst sich nun eine eben so umfangreiche wie interessante und wichtige Arbeit von Hesse (Ann. der Chem. und Pharmac. Suppl. VIII, 261—335) über die eigenthümlichen

*Bestandtheile des Opiums*, worin derselbe die merkwürdigen Resultate einer gründlichen Untersuchung der Mutterlauge, wie sie bei der Bearbeitung des Opiums nach dem Robertson'schen Verfahren (Jahresb. für 1871 S. 111) abfällt, ausführlicher behandelt, als solches in seiner ersten Mittheilung darüber in den „Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft“ gegeben ist, nach welcher mein *Vertrag* im vorigen Jahresberichte ver-  
fasst wurde, an wel-  
jetzt noch verschied-

In der erwähnten  
*Morphin*, *Codein*,  
*bain*, *Narcein*, *Pa-*  
schon von Peller-  
*Meconidin*, *Lanth-*  
und *Hydrocotarn-*  
einer anderen Bel-  
entdeckt hatte, d-  
terlauge bekam, in-  
wendung gebracht  
Stande, die genau

... daher die neue ausführliche Ver-  
schträge zu machen  
terlauge hat He-  
*morphin* und *N-*  
und *Cryptop-*  
erhalten w-  
*udanin*, *Co-*  
an, wovon

isoliren, ausgenommen das *Meconidin*, weil dieses dabei zersetzt wurde, und zu dessen Darstellung also das frühere Verfahren (Jahresb. für 1870 S. 174) noch beibehalten bleiben muss. Die zur Isolirung der übrigen 14 Basen führende Behandlungsweise der Mutterlauge ist schon im vorigen Jahresberichte S. 112—113 bis auf die endliche Ausscheidung der 3 letzten Basen (Protopin, Landanosin und Hydrocotarnin) und des Cryptopins mitgetheilt worden, welche aus der neuen ausführlichen Abhandlung hier nun daran geknüpft werden kann.

Nachdem das saure weinsaure Thebain abfiltrirt worden, wird das Filtrat in der Wärme genau mit Ammoniakliquor neutralisirt, auf 100 Theile mit 3 Theilen doppelt-kohlensaurem Natron, welches mit Wasser abgerieben worden ist, vermischt und ruhig gestellt. In Zeit von etwa 8 Tagen hat sich dann eine schwarze pechartige Masse daraus abgeschieden und eine wenig gefärbte klare Flüssigkeit erzeugt, die man von jener abgiesst und mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wobei ein harziger Niederschlag in reichlicher Menge entsteht, den man abscheidet, um zunächst die Flüssigkeit davon mit Benzin auszuschütteln und mit den dabei erhaltenen Benzin-Auszügen den harzigen Niederschlag siedend zu extrahiren. Man lässt dabei die entstandene Lösung mit dem ungelösten Theil des Niederschlags bis auf etwa  $+40^{\circ}$  erkalten und giesst sie dann davon ab, um jene Lösung (A) auf Laudanosin und Hydrocotarnin, und den ungelösten Theil des Niederschlags (B) auf Protopin und Cryptopin gesondert zu bearbeiten.

Die mit A bezeichnete Lösung in Benzin wird mit einer gesättigten Lösung von Natronbicarbonat in Wasser geschüttelt und klar davon wieder abgeschieden einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, wobei sich in kurzer Zeit das Laudanosin daraus abscheidet, welches dann weiter, wie nachher bei seiner Beschreibung folgt, gereinigt wird. Nach vollendeter Ausscheidung des Laudanosins leitet man in die davon abfiltrirte Benzinflüssigkeit vorsichtig Salzsäuregas, wodurch sich ein saures Hydrocotarnin daraus niederschlägt, welches abfiltrirt und dann weiter behandelt wird, wie nachher bei seiner Beschreibung vorkommt.

Der mit B bezeichnete Theil des Niederschlags, welcher von Benzin nicht gelöst wurde, enthält ausser Protopin und noch einen Rest von Thebain. Löst man das Gemisch in Salzsäure auf und kocht es dann so lange concentrirt, bis die Flüssigkeit fast eingedickt ist, so wird die Abgang mehr erfolgt. Das Thebain scheidet sich als ein Gemisch der beiden Basen aus, welches man durch Ammoniumoxalsäure ausfällt. Das Oxalsäure Salz des Protopins scheidet sich als oxalsaurer Niederschlag ab, während das Cryptopin in Lösung bleibt. Aus dieser Lösung lässt sich das Cryptopin durch Ammoniumoxalat fällen, wenn man

8  
is  
it  
is-  
em  
ures  
a der  
verin,  
wenn



oxalsäure Salz davon abfiltrirt, mit Wasser abwäscht, das Cryptopin daraus unter Erwärmung mit Ammoniakliquor abscheidet, und in Essigsäure löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, mit Ammoniak ausfällt und das gewaschene Cryptopin mit heissem Alkohol umkrystallisirt. Das *Protopin* endlich wird rein erhalten, wenn man die Mutterlauge von dem oxalsauren Cryptopin nach dem Uebersättigen durch Ammoniakliquor mittelst Aether ausschüttelt, die Aetherauszüge mit verdünnter Salzsäure schüttelt, den Aether abnimmt und die salzsaure Lösung mit starker Salzsäure ausfällt, wodurch sich nun salzsaures Protopin als ein schweres körniges und fest an den Glaswänden anhaftendes Pulver abscheidet, zugleich mit noch ein wenig salzsaurem Cryptopin in Gestalt eines lockeren Pulvers, welches sich mit Wasser leicht abschlämmen lässt und woraus man dann durch Ammoniak etc. noch etwas reines Cryptopin gewinnen kann. Aus dem bei diesem Schlämmen zurückgebliebenen salzsaurem Protopin wird die Base durch Digestion mit Ammoniakliquor abgeschieden, in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt, mit Ammoniakliquor versetzt und das dadurch sich als weisses Krystallpulver abscheidende reine Protopin mit heissem Alkohol umkrystallisirt.

Hieran reiht Hesse nun die Resultate, welche er bei einem genauen chemischen Studium der auf diesem, von dem Robertson'schen Verfahren ausgehenden Wege erhaltenen weniger bekannten und neuen Opiumbasen gewonnen hat, nämlich die für Pseudomorphin, Narcotin, Papaverin, Cryptopin, Lanthopin, Laudanin, Codamin, Protopin, Laudanosin und Hydrocotarnin, und werde ich daraus an meine Referate in den vorhergehenden Jahresberichten anschliessend hier nur hervorheben, was Hesse in seiner jetzigen ausführlichen Abhandlung darüber neu und berichtend vorträgt.

1. *Pseudomorphin* =  $C^{34}H^{38}NO^8$  wird nicht immer erhalten, weil das Opium davon entweder gar nichts oder nur sehr geringe Mengen enthält, wiewohl es aus einem guten smyrnaer Opium auch einmal in nicht unerheblicher Menge gewonnen werden kann.

Das Pseudomorphin kann ausser dem bereits bezeichneten Hydrat =  $C^{34}H^{38}NO^8 + 2HO$ , welches aus dem bei  $+120^\circ$  getrockneten Pseudomorphin durch Aufnahme von Wasser aus der Luft entsteht, auch noch andere Hydrate bilden. Wird eine verdünnte heisse Lösung von salzsaurem Pseudomorphin in Wasser mit Ammoniakliquor gefällt, so erhält man Schüppchen, welche *lufttrocken* der Formel  $C^{34}H^{38}NO^8 + 3HO$  entsprechen, und versetzt man die verdünnte heisse Lösung des salzsauren Pseudomorphins mit weinsaurem Kali-Natron, so scheiden sich daraus kleine weisse glänzende Schüppchen ab, welche der Formel  $C^{34}H^{38}NO^8 + 8HO$  entsprechen. Das Hydrat mit  $3HO$  betrachtet Hesse als ein Gemenge von den beiden Hydraten mit 2 und mit  $8HO$ . In dem letzteren Falle hätte man die Ausscheidung eines weinsauren Salzes erwarten sollen, aber Hesse war nicht im Stande, ein *neutrales*, aber

wohl, wie nachher folgt, ein *saures* weinsaures Pseudomorphin darzustellen.

Mit reiner concentrirter *Schwefelsäure* bildet Pseudomorphin eine farblose Lösung, die bald olivengrün, und beim Erwärmen rasch schmutzig grün wird, aber vor diesen Färbungen mit Wasser krystallinisches schwefelsaures Pseudomorphin abscheidet. *Salpetersäure* von 1,06 spec. Gew. erzeugt mit Pseudomorphin das bereits früher angegebene salpetersaure Salz und aus diesem wiederum, wenn die Säure im geringen Ueberschuss vorhanden, ein *salpetersaures Nitropseudomorphin*, welches in kleinen gelben Nadeln anschiesst, die aber fast ebenso schnell, wie sie entstehen, auch wieder verschwinden.

Durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und nascirenden Wasserstoff erfährt das Pseudomorphin keine Veränderung. — Gleichwie Salzsäure wird auch Essigsäure nicht durch Pseudomorphin neutralisirt. — Ueber die Salze habe ich noch Folgendes nachzutragen. Das

*Weinsaure Pseudomorphin* ist so, wie es sich aus einer warmen Lösung der Base in verdünnter Weinsäure oder aus einer Lösung des essigsauren Pseudomorphins durch Weinsäure abscheidet und dann durch Umkrystallisiren mit siedendem Wasser leicht rein und in farblosen Prismen erhalten wird, nach der Formel  $C^{34}H^{38}NO^8 + 2C^4H^4O^5 + 14HO$  zusammengesetzt, also ein *saures* Salz, welches sich leicht in siedendem, aber erst in 429 Theilen Wasser von  $+18^0$  auflöst. Versuche zur Herstellung eines *neutralen* Salzes führten, wie schon erwähnt, zu keinem Resultat. — Das

*Chromsaure Pseudomorphin* ist  $= C^{34}H^{38}NO^8 + 2CrO^3 + 5HO$ , mithin auch ein *saures* Salz. Es scheidet sich aus einer Lösung des salzsauren Pseudomorphins in Wasser durch Kalibichromat in kleinen gelben Prismen ab, wenn dabei Wärme vermieden wird, weil es sich sonst leicht zersetzt und ein dunkel gefärbter Niederschlag entsteht. Das richtige Salz ist selbst im heissen Alkohol unlöslich, bedarf 1090 Theile Wasser von  $+18^0$ , und verglimmt schon bei  $+100^0$  zu Chromoxyd. — Das

*Jodwasserstoffsäure Pseudomorphin* ist nach der Formel  $C^{34}H^{38}NO^8 + HJ + 2HO$  zusammengesetzt, und scheidet sich aus einer verdünnten und mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des salzsauren Pseudomorphins durch Jodkalium in kleinen farblosen Prismen ab, welche 793 Theile Wasser von  $+18^0$  zur Lösung bedürfen. — Das

*Bromwasserstoffsäure Pseudomorphin* scheidet sich aus einer Lösung des essigsauren Pseudomorphins durch Bromkalium in kleinen weissen Prismen ab, welche sich in Wasser schwer lösen (und welche dem vorhergehenden Salz wohl ganz analog zusammengesetzt seyn dürften).

2. *Narcotin*  $= C^{44}H^{46}NO^{14}$ . Die Trennung dieser Base von Papaverin, womit gemengt dieselbe nach dem Jahresberichte für 1871 S. 113 als Niederschlag erhalten wird, und die völlige Reinigung derselben wird auf folgende Weise erreicht. Man löst das noch gefärbte Gemenge in siedendem Alkohol, lässt es daraus wieder auskrystallisiren und löst die erhaltene Krystallmasse mit etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts Oxalsäure zusammen in siedendem Wasser auf, worauf sich aus der Lösung beim Erkalten und öfterem Umrühren der grösste Theil des Papaverins als saures oxalsaures Salz in Krystallen ausscheidet, während das Narcotin völlig in der Flüssigkeit zurückbleibt, zugleich mit noch ein wenig Papaverin, welches auch noch bis auf Spuren daraus gewonnen wird, wenn

man sie von dem sauren oxalsauren Papaverin abfiltrirt, mit Ammoniak ausfällt, den Niederschlag wieder mit  $\frac{1}{3}$  Oxalsäure in der geringsten Menge von siedendem Wasser auflöst, die Lösung einige Tage lang unter öfterem Umrühren stehen lässt und das dann noch krystallinisch daraus abgeschiedene saure oxalsaure Papaverin abfiltrirt (die Bereitung des reinen Papaverins daraus wird nachher bei demselben vorkommen). Wird hierauf die das Narcotin enthaltende Flüssigkeit stark verdünnt, mit Ammoniak ausgefällt, das sich dabei in weissen Flocken ausscheidende Narcotin in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung einmal mit Thierkohle behandelt, filtrirt und krystallisiren gelassen, so erhält man das Narcotin völlig rein und sowohl frei von Papaverin als auch von anderen Opiumbasen.

Mit einem auf diese Weise rein dargestellten Narcotin hat Hesse immer gleiche Reactionen erhalten, so namentlich mit concentrirter Schwefelsäure, und hält er sich daher zu der Annahme berechtigt, dass etwaige Abweichungen darin von anderen mehr oder weniger beigemengten Opiumbasen herrühren und folglich keine verschiedene Narcotinarten existiren dürften, von denen z. B. Husemann (Jahresb. für 1864 S. 173) redet, weil er mit Schwefelsäure bei verschiedenen Narcotinproben eine ungleiche und bei der anscheinend reinsten Probe eine schön *blau-violette* Färbung und Lösung bekam, welche Farbe Hesse dagegen einer Beimischung von Papaverin zuschreiben zu können glaubt, indem derselbe fand, dass das völlig reine Narcotin in concentrirter Schwefelsäure, mag dieselbe völlig rein oder eisenhaltig (Jahresb. für 1871 S. 115) seyn, eine *grünlich-gelbe* Lösung gibt, welche dann beim Erwärmen orangenroth und darauf carmoisinroth wird, bis sich darin bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure blauviolette Streifen bilden und schliesslich die ganze Lösung schmutzig roth-violett wird.

(Solche Nachweisungen haben natürlich in allen Fällen, wo organische Basen durch Reactionen zu constatiren vorliegen, eine wichtige Bedeutung, zumal bei gerichtlich chemischen Untersuchungen, durch welche es nur gelingt so kleine Mengen zu isoliren, dass an eine völlige Scheidung kaum oder gar nicht gedacht werden kann.)

Das reine Narcotin ist zwar in kaltem *Wasser* unlöslich, aber in siedendem Wasser so erheblich löslich, dass die Lösung das aufgelöste Narcotin beim Erkalten in glimmernden Krystallen wieder absetzt. Von siedendem *Alkohol* wird das Narcotin leicht aufgelöst und dann beim Erkalten bis auf geringe Mengen in hübschen farblosen Prismen wieder ausgeschieden. Von Aether bedarf bei  $+16^{\circ}$  das Narcotin 166 Theile zur Lösung, während Duflos nur 126 Theile angibt.

In der Kälte wird das Narcotin von *Ammoniak* nur sehr wenig, von *Kalilauge*, *Natronlauge*, *Kalkmilch* und *Barytwasser* dagegen gar nicht aufgelöst, wohl aber wenn man diese letzteren 4 Flüssigkeiten mit dem Narcotin erhitzt. Beim Kochen mit Kalk-

milch wird z. B. eine Lösung erhalten, aus der sich das Narcotin weder beim Erkalten ausscheidet noch durch Schütteln mit Aether ausziehen lässt, die aber nach dem Versetzen mit Salmiak bald Krystalle von Narcotin ausscheidet, indem das durch den Kalk freigemachte Ammoniak nicht hinreicht, dasselbe aufgelöst zu erhalten, und fordert Hesse daher auf, diese Erfahrung nicht unbeachtet zu lassen, wenn man nach dem Verfahren von Mohr (Jahresb. für 1843 S. 301) Morphin zu bereiten unternimmt (welches nach demselben mithin nicht ohne Weiteres frei von Narcotin erhalten werden kann). Noch bindender und lösender wirkt Baryt, und erhitzt man daher das Narcotin mit Barytwasser, so sieht man noch unter dem Siedepunkte desselben die Krystalle bald schmelzen und sich dann völlig lösen; aus der Lösung kann Narcotin durch Schütteln mit Aether nicht ausgezogen werden, aber Salmiak scheidet es in gelatinösen Flocken wieder ab. Gegen die Alkalien und alkalischen Erden verhält sich das Narcotin wie eine Säure, die man wohl *Narcotinsäure* nennen könnte. — Durch längeres Kochen mit dem Barytwasser wird jedoch das Narcotin langsam zersetzt und in einen Körper verwandelt, der sich leicht in Aether löst, daraus in dünnen concentrisch gruppirten Prismen anschießt, mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches und ebenfalls in dünnen Prismen krystallisirendes Salz bildet, und der so viele Aehnlichkeit mit dem nachher unter 10 angeführten Hydrocotarnin besitzt, dass er dasselbe wohl seyn könnte und aus dem Narcotin nach der Gleichung



unter gleichzeitiger Bildung von Opiansäure =  $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^{10}$  entstanden zu seyn erscheint.

Das Narcotin schmilzt ohne Färbung bei  $176^\circ$  und wird schon wenige Grade darüber zerstört. Von Salzen sind nachzutragen:

*Salzsaures Narcotin-Platinchlorid* =  $\text{C}^{44}\text{H}^{46}\text{NO}^{14} + \text{PtCl}_2 + 2\text{HO}$  tritt beim kalten Vermischen der Lösung von salzsaurem Narcotin mit nicht überschüssigem Platinchlorid als ein blassgelber amorpher Niederschlag auf.

*Saures oxalsaures Narcotin* =  $\text{C}^{44}\text{H}^{46}\text{NO}^{14} + 2\text{HO} + 2\text{C}^2\text{O}^3$  erzeugt sich, wenn man 1 Atom Narcotin und 2 Atome Oxalsäure in siedendem Wasser auflöst und die Lösung verdunstet, wobei es sich als eine schwere ölige Flüssigkeit abscheidet, die sich leicht wieder in Wasser löst.

*Saures weinsaures Narcotin* erzeugt sich in analoger Weise, wie das vorhergehende Salz, ist amorph und leicht in Wasser löslich. — Die sauren Salze des Narcotins mit Oxalsäure und mit Weinsäure haben wegen ihrer leichten Löslichkeit in sofern Interesse, als beide Säuren mit mehreren anderen Opiumbasen ziemlich schwer lösliche Salze bilden, und solche durch sie von Narcotin getrennt werden können.

*Saures chromsaures Narcotin* =  $\text{C}^{44}\text{H}^{46}\text{NO}^{14} + 2\text{CrO}^3 + \text{HO}$  scheidet sich, wenn man eine Lösung von Narcotin in verdünnter Schwefelsäure mit Kalibichromat versetzt, als ein schön gelber amorpher Niederschlag ab, der bald dicht und anscheinend auch krystallinisch wird. Zersetzt sich schon bei  $+70-80^\circ$ .

*Pikrinsalpetersaures Narcotin* erscheint als ein gelber flockiger Niederschlag, wenn man die Lösung des schwefelsauren Narcotins mit der Lösung

von pikrinsalpetersaurem Kali versetzt. Es ist schwer in kaltem, aber reichlicher in siedendem Wasser löslich und setzt sich aus dem letzteren amorph wieder ab. Erhitzt man es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser, so schmilzt der ungelöste Theil zu einem gelben Liquidum, welches beim Erkalten amorph erstarrt.

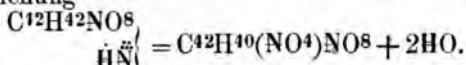
3. *Papaverin* =  $C^{12}H^{12}NO^8$  wird aus dem bei der Isolirung des Narcotins im Vorhergehenden gewonnenen sauren oxalsaurigen Papaverin in der Weise rein dargestellt, welche bereits schon im Jahresberichte für 1870 S. 175 mitgetheilt worden ist, und habe ich darüber nach dem, was aus Hesse's früheren Arbeiten bereits in den Jahresberichten für 1870 S. 184 und für 1871 S. 114 referirt worden ist, aus der neuen Abhandlung hier nur noch wenig nachzutragen.

Zunächst ist zu erwähnen, dass Hesse die Färbung, welche das Papaverin durch kalte concentrirte Schwefelsäure unter gewissen Umständen erfährt, jetzt nicht als *blau* sondern als *violett* und nach reichlicher Erzeugung als *blauriolett* bezeichnet, sonst aber alles so darstellt, wie in dem zuletzt citirten Jahresberichte. Inzwischen hat er das färbende Product in grösserer Menge erzeugt und dann isolirt: wird nämlich die Lösung des Papaverins in concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis sie dunkelviolett geworden, und dann mit kaltem Wasser verdünnt, so scheidet es sich in dunkelbraunen amorphen Flocken ab, welche in verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure, Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser so gut wie unlöslich sind, sich aber in concentrirter Schwefelsäure, sowie in Ammoniakliquor und Kalilauge mit prächtig purpurrother Farbe auflösen. Die Lösungen in den beiden Alkalien besitzen ein ausserordentliches Färbungsvermögen für Wasser etc., und Essigsäure scheidet das färbende Product daraus wieder ab.

Dann wendet sich Hesse zur Mittheilung der Resultate seiner genaueren Untersuchung des schon von Anderson entdeckten *Nitropapaverins* =  $C^{12}H^{10}(NO^4)NO^8 + 2HO$  und der Salze desselben, woraus ich hier nur, um die Grenzen des Gebiets der Pharmacie nicht zu weit zu überschreiten, die Erzeugung der Nitrobase und die dabei auftretenden Phänomene hervorheben will, weil darin kennzeichnende Reactionen für das Papaverin vorliegen.

Versetzt man die farblose Lösung von salpetersaurem Papaverin mit concentrirter Salpetersäure, so wird sie milchig trübe und gelb gefärbt; ein grösserer Zusatz von dieser concentrirten Salpetersäure beseitigt die Trübung und dann scheiden sich aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit hübsche gelbe Prismen ab, welche salpetersaures Nitropapaverin sind. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn man Papaverin mit concentrirter Salpetersäure übergiesst und erwärmt, wobei aber die Reaction so stürmisch verläuft, dass ein erheblicher Theil des erzeugten Salzes weiter zerstört wird. Am reichlichsten wird das Salz erhalten, wenn man 1 Theil Papaverin mit 10 Theilen Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. übergiesst, damit zum Sieden erhitzt und nun erkalten lässt, wobei es sich nun abscheidet. Das aus diesem Salz abgeschie-

dene Nitropapaverin erzeugt sich aus dem Papaverin ganz einfach nach der Gleichung



4. *Cryptopin* =  $\text{C}^{12}\text{H}^{46}\text{NO}^{10}$ . Die Gewinnung dieser Base ist S. 165 dieses Berichts und nachher unter 7 beim Laudanin besprochen worden, und anschliessend an die Angaben von den Entdeckern derselben (Jahresb. für 1867 S. 97) und von Hesse (Das. für 1871 S. 114) über ihre Verhältnisse legt der Letztere jetzt noch das Folgende zur Berichtigung und Erweiterung derselben vor.

Nach dem Trocknen ist das *Cryptopin* in *Aether* unlöslich, und die Lösung desselben darin bei der Gewinnung wird durch die übrigen vorhandenen löslichen Körper bewirkt, wiewohl es im frisch gefälltem Zustande auch nicht unerheblich von *Aether* gelöst, aber dann später in kleinen Rhomboedern davon wieder ausgeschieden wird.

Auch von siedendem *Alkohol* wird es nur in geringer Menge aufgelöst und nachher grösstentheils, jedoch erst im Laufe längerer Zeit, in kurzen sechsseitigen Prismen wieder abgeschieden. *Terpenthinöl*, *Benzin* und *Petroleumäther* lösen selbst in der Siedhitze nur sehr geringe Mengen davon auf. Am reichlichsten wird es dagegen von Chloroform aufgenommen.

Aus den Salzen wird das *Cryptopin* durch Kalilauge, Natronlauge und Ammoniakliquor zwar weiss und amorph, aber bald krystallinisch werdend gefällt, inzwischen bleibt davon immer eine geringe Menge in der Flüssigkeit zurück, in Folge dessen dieselbe concentrirte Schwefelsäure blau färbt. *Reine* concentrirte Schwefelsäure färbt das *Cryptopin* bei etwa  $+20^\circ$  gelb, worauf von den Krystallen bald gelbe Streifen ausgehen, die sich gleichwie auch die Säure rasch violett färben, bis endlich die ganze Lösung dunkelviolet wird, während eine *eisenoxydhaltige* Schwefelsäure sogleich eine dunkelviolette Lösung hervorbringt, die auch auftritt, wenn die Schwefelsäure nur Spuren von Chlor oder unterchloriger Säure enthält. Concentrirte Salpetersäure bildet mit dem *Cryptopin* eine farblose Lösung, die aber rasch orangenfarbig wird und zwar in Folge der Bildung des nachher specieller aufgeführten Nitrocryptopins.

Das *Cryptopin* verliert beim Erhitzen kein Krystallwasser und schmilzt bei  $+217^\circ$  aber schon mit beginnender Braunfärbung und Zersetzung, die sich dann bei steigender Hitze ganz vollzieht.

Indem Hesse dann das im Jahresberichte für 1871 S. 114 mitgetheilte Allgemeine über das *Cryptopin* als Base und über die Salze desselben wiederholt, schliesst er daran die Beschreibung der letzteren, woraus hier das Folgende zu referiren seyn dürfte:

*Salzsaures Cryptopin* =  $\text{C}^{12}\text{H}^{46}\text{NO}^{10} + \text{HCl}$  ist die alleinige Verbindung, welche Hesse hervorbringen konnte, im krystallisirten Zustande aber je nach den Umständen mit 12 und mit 10 Atomen Krystallwasser. Das von T. & H. Smith aufgestellte saure Salz existirt demnach nicht, wie auch schon früher mitgetheilt wurde. Das

a)  $C^{42}H^{46}NO^{10} + HCl + 12HO$  erzeugt sich, 1) wenn man verdünnte Salzsäure in der Wärme völlig mit Cryptopin sättigt und erkalten lässt, wobei es sich anfangs gewöhnlich gallertartig ausscheidet und dann in zarte weisse Prismen übergeht, welche sich dagegen sogleich ausscheiden, wenn man 2) die Lösung des Cryptopins in einer anderen Säure warm mit Salzsäure versetzt. Die in beiden Fällen erzeugten Prismen schrumpfen beim Trocknen sehr zusammen, so dass schliesslich selbst eine hornartige Masse entsteht. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, in Salzsäure und Kochsalzlösung sehr wenig, aber in Aether und Chloroform gar nicht.

b)  $C^{42}H^{46}NO^{10} + HCl + 10HO$  entsteht und scheidet sich ab, 1) wenn man oxalsaures Cryptopin mit Chlorcalcium im geringen Ueberschuss zersetzt, oder wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes mit Salzsäure und dann mit Kochsalzlösung versetzt. — Aus der Lösung des salzsauren Cryptopins scheidet Platinchlorid

*Salzsaures Cryptopin-Platinchlorid*  $= C^{42}H^{46}NO^{10} + HCl + PtCl_2 + 6HO$  in Gestalt einer voluminösen, aus weissen zarten Nadelchen bestehenden Masse ab, dagegen aus einer warm bereiteten Mischung beim Erkalten in äusserst zarten bläsgelben Prismen, die zuweilen in schwere dunkelgelbe Krystalle übergehen.

*Salzsaures Cryptopin-Quecksilberchlorid*  $= C^{42}H^{46}NO^{10} + HCl + HgCl + 2HO$  scheidet sich in weissen aus kleine Prismen bestehenden Warzen ab, wenn man eine warme Lösung von salzsaurem Cryptopin mit einer Lösung von Quecksilberchlorid vermischt und erkalten lässt, dagegen aus einer concentrirten Lösung gallertartig und beim Auswaschen zu einem weissen Krystallmehl zusammensinkend.

*Salzsaures Cryptopin-Goldchlorid* scheidet sich aus einer verdünnten und schwach warmen Lösung des salzsauren Cryptopins durch Goldchlorid langsam als ein amorphes dunkelgelbes Pulver ab, welches von verdünnter heisser Salzsäure aufgelöst und dann beim Erkalten in orangerothen Warzen wieder abgesetzt wird.

*Jodwasserstoffsäures Cryptopin* scheidet sich aus einer Lösung von essigsaurem Cryptopin in Wasser durch Jodkalium gallertartig ab und verwandelt sich dann in zarte weisse Prismen, die sich leicht in Wasser lösen, aber nicht in einer Lösung von Jodkalium.

*Essigsaures Cryptopin*. Das Cryptopin sättigt Essigsäure völlig und lässt man eine so in der Wärme neutralisirte verdünnte Essigsäure erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallert, in welcher sich langsam weisse Pünktchen erzeugen, von denen aus die Krystallisation weiter erfolgt, aber erst nach langer Zeit vollendet wird. Das krystallisirte Salz ist leicht in Wasser löslich.

*Schwefelsaures Cryptopin* wird *neutral* erhalten, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Cryptopin im Ueberschuss kocht und die filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt, wobei sie nur schwierig krystallisirt, sondern meist zu einer gallertartigen Masse ohne Spur von Krystallisation erstarrt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt neutral und wird durch verdünnte Schwefelsäure sofort zum Erstarren gebracht.

*Saures chromsaures Cryptopin*  $= C^{42}H^{46}NO^{10} + 2CrO_3 + HO$  scheidet sich aus einer verdünnten Lösung des schwefelsauren Cryptopins durch Kalibichromat als eine gallertartige aus zarten gelben Prismen bestehende Masse ab, die beim Trocknen ein lockeres Krystallpulver liefert. Das Salz löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser auf.

*Salpetersaures Cryptopin* bildet kleine weisse Prismen, die sich schwer in kalten, aber leicht in heissem Wasser lösen, und bei überschüssiger Salpetersäure leicht in salpetersaures Cryptopin übergehen.

*Neutrales oxalsaures Cryptopin* erzeugt sich, wenn man eine Lösung von Oxalsäure in Wasser mit Cryptopin im Ueberschuss kocht, dann den letzteren abfiltrirt und das Filtrat erkalten lässt, wobei sich anfangs einige kleine Krystalle ausscheiden, welche ganz das Ansehen des reinen Cryptopins haben, nach deren Entfernung und weiteren Verdunsten das neutrale Salz in langen weissen asbestartigen Nadeln erscheint, wobei aber auch leicht eine Umse-



tzung des Salzes zu freiem Cryptopin und saurem oxalsauren Cryptopin vorgeht, daher heisses Wasser dann aus dem Rückstande saures und neutrales Salz auflöst und freies Cryptopin zurücklässt. Eine heisse Lösung des neutralen Salzes gibt beim Erkalten eine Gallert, aus welcher sich langsam grössere schiefwinklige Tafeln erzeugen, welche aber stets saures Salz beigemischt enthalten.

*Saures oxalsaures Cryptopin* =  $C^{12}H^{16}NO^{10} + 2H^2C^2O^3$  wird leicht gebildet, wenn man Cryptopin mit einer Lösung von überschüssiger Oxalsäure bis zur Auflösung kocht, und es scheidet sich dann als ein weisses krystallinisches Pulver ab, aber in grossen Rhomboëdern, wenn die Lösung langsam erkalte und wenn sie verdünnt ist. Das Salz ist in Alkohol fast unlöslich und bedarf zur Lösung 330 Theile Wasser von  $+120^\circ$ .

*Neutrales weinsaures Cryptopin* wird gebildet, wenn man eine Lösung von Weinsäure mit Cryptopin im Ueberschuss bis zur neutralen Reaction kocht, filtrirt und erkalten lässt, wobei die Flüssigkeit gallertartig und ohne Spur von Krystallisation erstarrt. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, die Lösung in Wasser wird durch Weinsäure nicht verändert, aber Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Salpetersäure bewirken darin mehr oder weniger starke gallertartige Ausscheidungen.

*Saures weinsaures Cryptopin* =  $C^{12}H^{16}NO^{10} + 2C^4H^4O^5 + 10HO$  scheidet sich aus einer heissen Lösung des Cryptopins in überschüssiger Weinsäure beim Erkalten gewöhnlich als eine Gallert ab, die sich bald in kleine weisse Prismen verwandelt. Das Salz löst sich schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser und in Alkohol.

*Pikrinsalpetersaures Cryptopin* =  $C^{12}H^{16}NO^{10} + C^{12}H^6(NO^4)^3O^{21} + 2HO$  scheidet sich aus einer heissen, mit pikrinsalpetersaurem Kali versetzten Lösung des salzsauren Cryptopins in Wasser beim Erkalten in Gestalt von aus kleinen Prismen bestehenden kugelförmigen Aggregaten ab, welche sich schwer in heissem Wasser und Alkohol lösen, wiewohl der letztere doch so viel davon aufnimmt, dass das Salz daraus beim Erkalten in hübschen gelben und sternförmig gruppirten Prismen krystallisirt erhalten werden kann.

Gleichwie das Papaverin ein Nitropapaverin erzeugt, verwandelt sich nach Hesse auch das Cryptopin durch Salpetersäure sehr leicht in ein analoges.

*Nitrocryptopin* =  $C^{12}H^{14}(NO^4)NO^{10}$  und zwar ganz einfach durch Auswechselung von  $2H$  gegen  $NO^4$  aus 1 Atom Cryptopin und  $NO^5$  unter Austritt von 1 Atom Wasser. Dasselbe ist jedoch wasserfrei, während das Nitropapaverin bei seiner Erzeugung  $2HO$  bindet. Man erhält dasselbe am besten, wenn man 1 Theil Cryptopin mit 20 Theilen einer Salpetersäure von 1,06 spec. Gewicht etwa 8 Stunden oder so lange bei  $+50$  bis  $+60^\circ$  behandelt, bis sich lauter schwere körnige Krystalle in der nicht gelatinirenden Flüssigkeit erzeugt haben, welche das salpetersaure Salz des Nitrocryptopins sind, und woraus Ammoniak diese neue Base abscheidet, die in Essigsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt und filtrirt durch Ammoniak rein und in Gestalt eines gelben amorphen Niederschlags auftritt, der sich dann bald in kleine Prismen verwandelt. — Mit einer stärkeren Salpetersäure als von 1,06 geht die Erzeugung rascher vor sich, aber auf Kosten der Einfachheit und der Ausbeute. — Hesse hat diese neue Nitrobase und ihre Salze genauer beschrieben, aber mit einem speciellen Referat darüber würde ich die Grenzen dieses Berichts überschreiten.

5. *Lanthopin* =  $C^{16}H^{50}NO^8$ . Den über diese Base im Jahresberichte für 1870 S. 178 bereits mitgetheilten Angaben hat Hesse

dieses Mal nur noch wenig hinzugefügt, nämlich 1) eine Berichtigung in dem Verhalten gegen concentrirte reine und eisenoxydhaltige Schwefelsäure, welche beiden Säuren nach neueren Versuchen mit einem reinen Lanthopin eine farblose Lösung hervorbringen, die erst bei  $+150^{\circ}$  bräunlichgelb und schliesslich dunkelbraun wird; und 2) die beiden folgenden neuen Salze:

*Saures weinsaures Lanthopin* bildet zarte farblose Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht auflösen.

*Saures ozalsaures Lanthopin* scheidet sich in gallertartigen Massen ab, welche bald krystallinisch werden und sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol auflösen.

6. *Laudanin* =  $C^{40}H^{50}NO^8$  enthält nach dem im Jahresb. für 1870 S. 174 und für 1871 S. 113 und 114 so wie nachher beim Codamin angegebenen Verfahren gewonnen noch Cryptopin. Es wird daher in Essigsäure aufgelöst und die Lösung in überschüssig bleibende verdünnte Natronlauge unter Rühren eingegossen, wobei beide Basen gefällt werden, das Laudanin aber mit nur Spuren von Cryptopin in dem Ueberschuss wieder aufgelöst wird. Das ungelöste Cryptopin wird, so bald es krystallinisch geworden, abfiltrirt, und das klare Filtrat mit Salmiak versetzt, wodurch sich ein amorpher und allmählig krystallinisch werdender Niederschlag erzeugt, den man abfiltrirt und in verdünnter Essigsäure löst, um diese Lösung nun mit etwas überschüssigem Jodkalium zu versetzen. Dadurch scheidet sich cryptopinfreies jodwasserstoffsäures Laudanin in Gestalt eines weissen und zuletzt gelb werdenden Krystallpulver ab, welches gut ausgewaschen und mit Ammoniakliquor digerirt wird; das dadurch ausgeschiedene Laudanin wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt, durch Ammoniak wieder ausgefällt und das ausgeschiedene Laudanin endlich mit siedendem Alkohol krystallisirt.

Bei der neuen Prüfung des so rein dargestellten Laudanins hat Hesse die früher davon angegebenen Eigenschaften bis auf geringe Differenzen bestätigt gefunden. Er fand nämlich jetzt, dass 1 Theil zur Lösung nicht 540, sondern 647 Theile Aether von  $+18^{\circ}$  zur Lösung bedarf. Die Resultate seiner neuen Versuche über die elementare Zusammensetzung und das Verhalten des Laudanins gegen concentrirte reine und eisenoxydhaltige Schwefelsäure sind schon im Jahresberichte für 1871 S. 114 und 115 richtig mitgetheilt worden. Hesse hat ferner gefunden, dass das Laudanin nicht bloss mit Säuren wohl characterisirte Salze bilden, sondern auch mit basischen Oxyden, namentlich mit Kali und Natron, bestimmte Verbindungen erzeugen kann. Versetzt man z. B. eine erwärmte Lösung des Laudanins in verdünnter Kalilauge mit concentrirter Kalilauge, so scheidet sich ein Laudanin-Kali in weissen, seideglänzenden und sternförmig gruppirten Nadeln ab, durch welche die ganze Flüssigkeit zum Brei erstarren kann, welche sich nach dem Abpressen der Lauge in Wasser und Alkohol leicht lösen, an der Luft bald matt werden und sich dann nicht mehr völlig lösen. Analog verhält sich das Laudanin auch mit Natronlauge, aber die Verbindungen sind nicht so rein

herstellbar, um analysirt werden zu können. Endlich so hat Hesse die schon früher aufgestellten Salze des Laudanins mit Säuren genauer beschrieben und denselben noch einige neue hinzugefügt:

*Salzsaures Laudanin*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + HCl + 12HO$  scheidet sich ab, wenn man die Lösung des Laudanins in Salzsäure mit überschüssiger Salzsäure versetzt, in Warzen, die aus concentrisch gruppirten Prismen bestehen, sich nicht in Aether, schwer in Kochsalzlösung, fast gar nicht in starker Salzsäure, aber leicht in Wasser und in Alkohol lösen und deren Lösung neutral reagirt

*Salzsaures Laudanin-Platinchlorid*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + HCl + PtCl^2 + 2HO$  ist schon im Jahresberichte für 1870 S. 177 besprochen, aber daselbst mit der früheren unrichtigen Formel vorgestellt worden.

*Salzsaures Laudanin-Goldchlorid* ist ein gelber amorpher Niederschlag, der in siedendem Wasser schmilzt, sich dabei etwas löst, aber bald metallisches Gold ausscheidet.

*Bromwasserstoffsäures Laudanin*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + HBr + 4HO$  scheidet sich aus einer Lösung des neutralen essigsauren Laudanins durch Bromkalium in weissen Krystallwarzen aus, die sich leicht in Alkohol und bei  $+20^0$  in 29 Theilen Wasser lösen, und deren Lösung neutral reagirt.

*Jodwasserstoffsäures Laudanin*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + HJ + 4HO$  scheidet sich, in analoger Weise wie das vorhergehende Salz mit Jodkalium erzeugt, in Gestalt eines weissen, aus klein krystallinischen Kugeln bestehenden Pulvers ab, welches sich in der Flüssigkeit allmähig gelb färbt. Es löst sich bei  $+15^0$  in 500 Theilen Wasser, aber leicht in heissem Wasser und in Alkohol, dagegen fast gar nicht in einer Lösung von Jodkalium oder Chlornatrium.

*Essigsaures Laudanin* bildet sich, wenn man das reine Laudanin nur so in Essigsäure löst, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt, und es scheidet sich daraus nach angemessenem Verdunsten bei  $+40^0$  in kleinen weissen Nadeln ab, die sich in Wasser sehr leicht lösen.

*Schwefelsaures Laudanin* erzeugt sich, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Laudanin bis zur neutralen Reaction sättigt, und bleibt beim Verdunsten der Flüssigkeit als ein amorpher farbloser Körper zurück, der sich sehr leicht in Wasser löst und anscheinend unkrystallisirbar ist.

*Saures schwefelsaures Laudanin*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + 2H^S + 8HO$  tritt beim Vermischen einer concentrirten Lösung des vorhergehenden neutralen Salzes in Wasser mit verdünnter Schwefelsäure in Gestalt einer krystallinischen Masse auf, die aus kleinen weissen Prismen besteht, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, aber äusserst schwer in kalter verdünnter Schwefelsäure lösen.

*Oxalsäures Laudanin* erzeugt sich bei genauer Sättigung einer Lösung von Oxalsäure in Wasser mit Laudanin; die Flüssigkeit hinterlässt dann beim gelinden Verdunsten eine farblose syrupartige Masse, in der sehr langsam kleine Krystallblätter entstehen. Das Salz löst sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser und Alkohol.

*Saures oxalsäures Laudanin*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + 2HC^2O^3 + 12HO$  schießt aus einer Lösung von 1 Atom Laudanin und 2 Atomen Oxalsäure oder von 1 Atom neutralem oxalsauren Laudanin und 1 Atom Oxalsäure in Wasser sehr bald in kleinen concentrisch gruppirten farblosen Prismen an; es bedarf 45,7 Theile Wasser von  $+10^0$  zur Lösung, löst sich aber leicht in Alkohol und heissem Wasser.

*Weinsaures Laudanin* wird gebildet, wenn man eine Lösung von Weinsäure genau mit Laudanin neutralisirt und die Flüssigkeit gelinde verdunstet, wobei es als eine weisse, syrupöse und anscheinend unkrystallisirbare Masse zurückbleibt, die sich leicht in Wasser löst.

*Saures weinsaures Laudanin*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + 2C^4H^4O^5 + 8HO$  erzeugt sich, wenn man 1 Atom Laudanin und 2 Atome Weinsäure zusammen in heissem Wasser auflöst und die Flüssigkeit erkalten lässt, aus der es dann in weissen

zu Warzen vereinigten Prismen anschiesst, die sich bei  $+15^{\circ}$  in 20,6 Theilen Wasser lösen.

*Chromsaures Laudanin* scheidet sich in Gestalt einer dunkelbraunen Harzmasse ab, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Laudanin mit einer Lösung von Kalibichromat vermischt.

7. *Codamin* =  $C^{40}H^{50}NO^8$ . Dasselbe hat also bei neuen genaueren Analysen eine Zusammensetzung herausgestellt, zufolge welcher es mit dem Laudanin isomerisch ist. Die neuen Versuche wurden mit einem dazu nach dem folgenden Verfahren nun völlig rein erzielten Codamin ausgeführt:

Das im Jahresberichte für 1871 S. 112 unten erwähnte *Filtrat* wurde mit Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, durch Salmiak ausgefällt, die dabei abgeschiedenen und aufgelöst gebliebenen Basen durch Behandeln und Ausschütteln mit Aether in Lösung gebracht, die Aetherlösungen vermischt und mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, um die Basen daraus an diese Säure zu binden und dann den Aether wieder zu entfernen. Wurde diese saure Lösung in Essigsäure nun genau mit Ammoniak neutralisirt, so fand sich nach 24 Stunden eine kleine Menge von *Lanthopin* abgeschieden, und gab die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit mehr Ammoniak einen harzigen Niederschlag, der mit verdünnten siedendem Alkohol leicht eine Lösung gab, woraus beim Erkalten das Gemenge von *Laudanin* und *Cryptopin* in weissen Krystallen reichlich anschoss, deren Trennung bereits beim Laudanin angegeben worden ist. Die davon abfiltrirte Mutterlauge musste nun sowohl Codamin als auch Meconidin enthalten, von dem sich jedoch das letztere, wie schon angeführt, durch den Einfluss des Natrons völlig zersetzt hatte, so dass daraus nur das erstere in der Weise zu isoliren war, dass man den Alkohol wegdunstete, die dabei zurückbleibende braune harzige Masse in Essigsäure löste und diese Lösung mit Jodkalium im geringen Ueberschuss versetzte, wodurch sich anfangs nur eine amorphe harzige Masse abschied, in der allmähig Krystalle von jodwasserstoffsäurem Codamin zum Vorschein kamen, aber so äusserst langsam, dass Hesse die Abscheidung desselben durch Erzeugung eines flockigen Körpers in der Flüssigkeit zu beschleunigen versuchte, was ihm auch dadurch gelang, dass er ein wenig salpetersaures Silberoxyd zufügte, welches mit dem überschüssigen Jodkalium sich ausscheidendes Jodsilber erzeugte, mit dem und mit freiem Codamin gemengt sich nun das jodwasserstoffsäure Codamin rasch abschied (es will dabei aussehen, wie wenn dieses Codaminsalz mit dem überschüssigen Jodkalium ein leicht lösliches Doppelsalz bildet, und daher die Ausscheidung auch ohne das Jodsilber rasch erfolgen werde, wenn man den Ueberschuss von Jodkalium vermeiden könnte. W.). Aus dem erwähnten Gemenge wird das Codamin dann rein erhalten, wenn man das freie Codamin darin durch Jodwasserstoffsäure auch noch sättigt, das Salz in warmem Wasser löst, das Jodsilber abfiltrirt, nun durch Ammoniak das Codamin daraus abscheidet, dasselbe in Aether löst, diese Lösung mit einer Lösung von Natronbicarbonat wäscht, dann durch Thier-

kohle filtrirt und den Aether verdunsten lässt, woraus es nun in hübschen farblosen Krystallen zurück bleibt. Auf 2 andere nur kurz berührte Methoden zur Isolirung des Codamins muss ich hier hinweisen. — Den in den Jahresberichten für 1870 S. 178 und für 1871 S. 114 und 115 aufgeführten Eigenschaften des Codamins sind folgende Berichtigungen und Erweiterungen anzufügen;

Das aus Aether und auch aus Alkohol krystallisirte Codamin schmilzt bei etwa  $+120^{\circ}$ , beim Verdunsten seiner Lösung in Benzin bildet es dagegen kleine farblose Prismen, welche erst bei  $+126^{\circ}$  schmelzen. In höherer Temperatur wird es mit anfänglicher Braunfärbung zerstört und das dabei zum Vorschein kommende krystallisirte Sublimat scheint kohlensaures Ammoniak zu seyn.

Das Codamin löst sich in Kalilauge und Natronlauge sehr leicht auf, und setzt man zu diesen Lösungen jene Laugen concentrirt hinzu, so treten weisse amorphe Niederschläge auf, welche Verbindungen desselben mit diesen beiden Alkalien zu seyn scheinen, ähnlich wie solches beim Laudanin stattfindet.

Das Codamin färbt sich mit Eisenchlorid ähnlich wie Laudanin schön dunkelgrün und scheidet dann allmählig Eisenoxyd daraus ab, aber durch die schön dunkelgrüne Farbe, mit der es von concentrirter Salpetersäure aufgelöst wird, unterscheidet es sich sowohl von dem Laudanin als auch von allen anderen Opiumbasen. Die Reactionen des Codamins mit concentrirter *reiner* und *eisenoxydhaltiger* Schwefelsäure sind, wie sie bereits angegeben, richtig, und die, welche die letztere hervorbringt, erfolgen auch, wenn die Schwefelsäure chlorhaltig ist; enthält die Schwefelsäure aber Spuren von Salpetersäure, so färbt sie das Codamin *schwarz* und es entwickeln sich darauf von demselben ausgehend intensiv dunkelgrüne Streifen, welche die ganze Flüssigkeit braungelb färben, worauf dieselbe beim Erwärmen unter Gasentwicklung farblos wird und die Substanz verbrennt.

Die Lösung des essigsauren Codamins gibt mit einer Lösung von Chlorkalk einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Essigsäure löst und durch überschüssigen Chlorkalk braun wird. — Die Salze des Codamins weisen meist keine erfreuliche Beschaffenheit aus, und wegen der geringen Menge des Codamins, welche aus dem Opium überhaupt nur erhalten werden kann, vermochte Hesse darüber nur das Folgende zu ermitteln:

*Salzsaures Codamin*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + HCl$  reagirt neutral, ist amorph und leicht löslich in Wasser, woraus es, wenn die Lösung concentrirt ist, durch Kochsalz in Gestalt von öligen Tropfen abgeschieden wird. Aus der Lösung dieses Salzes schlagen *Platinchlorid*, *Goldchlorid* und *Quecksilberchlorid* analoge Doppelsalze nieder, nämlich

a. *Salzsaures Codamin-Platinchlorid*  $= C^{40}H^{50}NO^8 + HCl + PtCl_2 + 2HO$  ist gelb, amorph und schwer in Wasser löslich.

b. *Salzsaures Codamin-Goldchlorid* tritt in Gestalt von gelben amorphen Flocken auf, woraus sich leicht metallisches Gold abscheidet.

c. *Salzsaures Codamin-Quecksilberchlorid* scheint sehr leicht löslich zu seyn, da in mässig concentrirter Lösung durch Quecksilberchlorid kein Niederschlag entsteht.

*Jodwasserstoffsäures Codamin*  $= \text{C}^{40}\text{H}^{50}\text{NO}^8 + \text{HJ} + 3\text{HO}$  wird als ein weisses Krystallpulver abgeschieden erhalten, wenn man die Lösung von salzsäurem Codamin mit Jodkalium versetzt. Es ist sehr schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich.

*Säures weinsäures Codamin* erzeugt sich, wenn man 1 Atom Codamin und 2 Atom Weinsäure zusammen in Wasser löst und die Lösung verdunstet, wobei es als eine syrupöse, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse zurückbleibt, in welcher sich nach längerer Zeit farblose Nadeln ausbilden.

*Säures oxalsäures Codamin* in ähnlicher Weise mit Oxalsäure dargestellt, verhält sich dem vorhergehenden Salz ähnlich.

*Neutrales oxalsäures Codamin* ist amorph und in Wasser sehr leicht löslich.

*Essigsäures Codamin* ist ebenfalls amorph und in Wasser leicht löslich.

*Pikrinsalpetersäures Codamin* ist ein amorphes gelbes Pulver, was sich schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löst.

8. *Protopin*  $= \text{C}^{40}\text{H}^{38}\text{NO}^{10}$  bildet auch bei der S. 166 angegebenen Umkrystallisirung nur kleine Krystallaggregate. Das Protopin löst sich nicht in Wasser, fast nicht in kaltem Alkohol, Benzin und Aceton, schwierig in siedendem Alkohol, Benzin und Aceton, etwas reichlicher in Chloroform, und auch nur sehr wenig in Aether; wird aber die Lösung eines Protopinsalzes in Wasser mit Ammoniak gefällt und das Gemisch sogleich mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser erhebliche Mengen von dem Protopin auf und setzt sie bald darauf in einer für dasselbe höchst charakteristischen Weise in äusserst kleinen Prismen wieder ab, die sich zu Warzen und zuweilen zu Kügelchen vereinigen, also in Formen, wie keine andere Opiumbase, selbst nicht wie das Cryptopin, welches unter ähnlichen Umständen in Rhomboedern auftritt.

Das Protopin ist in Kalilauge und Natronlauge völlig unlöslich, aber im Ammoniakliquor ein wenig löslich. Es schmilzt bei  $+202^\circ$  und wird in höherer Temperatur zerstört.

Concentrirte *Salpetersäure* bildet mit dem Protopin eine farblose Lösung, die schon bei sehr schwacher Erwärmung sofort gelb wird. — Das Verhalten gegen concentrirte reine und eisenoxydhaltige *Schwefelsäure* ist schon im vorigen Jahresberichte S. 116 richtig angegeben.

Das Protopin reagirt in Alkohol gelöst stark alkalisch, neutralisirt Säuren völlig zu Salzen, welche sich nicht gallertartig ausscheiden, bitter schmecken, und wovon Hesse dargestellt und beschrieben hat:

*Salzsäures Protopin* bildet grössere, anscheinend rhombische Prismen, die sich schwer in kaltem und heissem Wasser lösen. Aus einer Lösung in Wasser wird es durch concentrirte Salzsäure krystallinisch pulverig abgeschieden.

*Salzsäures Protopin-Platinchlorid*  $= \text{C}^{40}\text{H}^{38}\text{NO}^{10} + \text{HCl} + \text{PtCl}_2 + 2\text{HO}$  ist der gelbe krystallinische und in kaltem Wasser wenig lösliche Niederschlag, welchen Platinchlorid in der Lösung des salzsäuren Protopins hervorbringt.

*Schwefelsäures Protopin* kann leicht in kleinen weissen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

*Säures weinsäures Protopin* erzeugt sich, wenn man das Protopin in überschüssiger Weinsäure in der Wärme auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei es in kleinen weissen Prismen anschießt, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

*Saures oxalsaures Protopin*, in gleicher Weise wie das vorhergehende Salz mit Oxalsäure hergestellt, bildet kleine weisse aus concentrisch gruppirten Prismen bestehende Warzen, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, aber in heissem Wasser leicht auflösen.

9. *Laudanosin* =  $C^{12}H^{54}N^{10}O^8$  enthält nach der S. 165 angegebenen Abscheidung noch etwas Thebain, Cryptopin und Protopin, wovon es schon bis auf Spuren befreit wird, wenn man es in Aether löst, was leicht erfolgt, während jene 3 Basen zurückbleiben und dann abfiltrirt werden. Die Aetherlösung wird dann verdunstet, der Rückstand in Essigsäure gelöst und die schwach saure Lösung mit Jodkalium im Ueberschuss versetzt, wobei die Reste jener 3 Basen aufgelöst bleiben, während sich jodwasserstoffsaures Laudanosin als ein weisses nachher gelb werdendes Krystallpulver abscheidet, woraus nun das Laudanosin durch Ammoniakliquor abgeschieden, in Essigsäure gelöst und nach der Behandlung dieser Lösung mit Thierkohle durch Ammoniak wieder ausgefällt wird, wobei es in weissen Flocken niederfällt, welche bald krystallinisch werden, und welche nach dem Trocknen leichte weisse Massen bilden. Werden diese in siedendem Benzin aufgelöst, so scheiden sie sich daraus beim Erkalten in schönen weissen Nadeln wieder ab. Mit Alkohol kann das Laudanosin nur dann, wenn es ganz rein ist, in hübschen Prismen krystallisirt erhalten werden, und aus einer Lösung in Aether bleibt es beim Verdunsten in blumenkohlähnlichen Massen zurück.

Laudanosin löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in siedendem Benzin und in Petroleumäther, woraus es sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder abscheidet, äusserst leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, und von Aether bedarf es 19,3 Theile von  $+16^\circ$  zur Lösung.

Von Kalilauge und Natronlauge wird das Laudanosin gar nicht und von Kalkmilch nur spärlich aufgelöst. Wird ferner die Lösung eines Salzes von Laudanosin in Wasser mit Ammoniak im starken Ueberschuss versetzt, so trübt sich dieselbe, klärt sich aber bald wieder unter Abscheidung von Laudanosin in kleinen weissen Prismen, und dann kann man aus der davon getrennten Flüssigkeit mit Aether nur noch eine äusserst geringe Menge von Laudanosin ausgeschüttelt erhalten.

Das Laudanosin schmilzt bei  $+89^\circ$ , erstarrt dann allmählig krystallinisch werdend, beginnt bei  $+110^\circ$  sich zu zersetzen und ist nicht sublimirbar.

Durch *Eisenchlorid* wird Laudanosin nicht gefärbt. Concentrirte *Salpetersäure* bildet damit eine farblose Lösung, die aber rasch gelb wird, namentlich beim Erwärmen; Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. bildet damit eine farblose Lösung, welche beim Erwärmen ebenfalls gelb und unter Entwicklung farbloser Gase trübe wird, worauf sich kleine Oeltröpfchen daraus abscheiden, welche durch Schütteln mit Aether ausgezogen werden und dann beim Verdunsten als kleine concentrisch gruppirte Prismen zurückbleiben, die von verdünnter Schwefelsäure nicht, aber von Am-



moniak nicht unerheblich aufgelöst werden. Die Reactionen mit concentrirter reiner und eisenoxydhaltiger Schwefelsäure sind im Jahresberichte für 1871 S. 115 schon richtig referirt.

Das Laudanosin schmeckt nur wenig, aber in den Salzen desselben äusserst bitter, reagirt in Alkohol gelöst stark alkalisch, neutralisirt selbst starke Säuren vollständig, und von den Salzen hat Hesse folgende dargestellt und beschrieben:

*Salzsaures Laudanosin* wird erhalten, wenn man die Lösung des Laudanosins in Alkohol genau mit Salzsäure neutralisirt und nun verdunstet. Es bildet dann einen farblosen zähen Rückstand, der völlig neutral reagirt, sich leicht in Wasser löst und selbst auf Zusatz von Salzsäure nicht krystallisirt. Aus der Lösung schlägt Platinchlorid

*Salzsaures Laudanosin-Platinchlorid*  $= C^{42}H^{54}NO^8 + HCl + PtCl_2 + 3HO$  in Gestalt eines gelben amorphen Körpers nieder, der in kaltem Wasser unlöslich ist, in siedendem Wasser schmilzt und sich ein wenig darin auflöst.

*Jodwasserstoffsaures Laudanosin*  $= C^{42}H^{54}NO^8 + HJ + HO$  erzeugt sich, wenn man eine Lösung von essigsaurem Laudanosin erwärmt und mit einer schwach angesäuerten Lösung von Jodkalium versetzt, anfangs als Trübung, welche dann in dem Maasse verschwindet, wie sich das Salz in kleinen farblosen, nachher gelb werdenden Prismen bildet und ausscheidet. Es ist schwer in kaltem Wasser, aber leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich.

*Oxalsaures Laudanosin* wird gebildet, wenn man die Lösung von Laudanosin in Alkohol genau mit Oxalsäure neutralisirt und verdunstet, wobei es amorph und farblos zurückbleibt. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol.

*Saures oxalsaures Laudanosin*  $= C^{42}H^{54}NO^8 + 2HC_2O_3 + 6HO$  scheidet sich in zarten weissen von Wasser sehr leicht löslichen Prismen ab, wenn man 1 Atom Laudanosin und 2 Atome Oxalsäure zusammen in Wasser löst und die Lösung angemessen zum Krystallisiren verdunstet.

10. *Hydrocotarnin*  $= C^{24}H^{30}NO^6$  (krystallisirt  $= C^{24}H^{30}NO^6 + HO$ ) wurde nach S. 165 dieses Berichts als ein saures Salz erhalten, und wird dasselbe zur Erzielung des reinen Hydrocotarnins zuerst noch einmal mit möglichst wenig Wasser umkrystallisirt, um die reinen Krystalle nun durch Kalilauge zu zersetzen und aus der Masse das freigemachte Hydrocotarnin durch Schütteln mit Aether auszuziehen, welcher dann nach dem Waschen mit einer Lösung von Natronbicarbonat dasselbe beim Verdunsten in monoklinen Krystallen von oft erheblichen Dimensionen liefert.

Das Hydrocotarnin löst sich sehr leicht und ohne Farbe in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzin und in Aether. Es schmilzt schon bei  $+50^\circ$  zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten strahlig krystallisirt erstarrt, verliert bei  $+57^\circ$  das Krystallwasser, ist bei  $+70^\circ$  noch farblos, wird aber bei  $+80^\circ$  gelb, bei  $+100^\circ$  roth und unter Entwicklung nach Carbonsäure riechender Dämpfe dunkelroth und zerstört. Es gelang nicht, diese Base unter gewöhnlichem Luftdruck zu sublimiren.

Das Hydrocotarnin wird ferner durch *Eisenchlorid* nicht, aber durch concentrirte *Salpetersäure* gelb gefärbt. Reine concentrirte *Schwefelsäure* löst es bei  $+20^\circ$  mit gelber Farbe auf, welche beim Erwärmen zuerst in Carmoisinroth übergeht, worauf in der Säure blauviolette Streifen erscheinen und zunehmen, bis dieselbe durch und durch schmutzig rothviolett geworden. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure bringt dieselben Färbungen hervor, und hat das

Hydrocotarnin folglich darin mit dem Narcotin eine fast völlige Uebereinstimmung.

Kalilauge und Natronlauge lösen das Hydrocotarnin nicht auf, und sie bewirken in der Lösung des salzsauren Hydrocotarnins eine Ausscheidung der Base in Gestalt einer Trübung, die aus kleinen farblosen Tröpfchen besteht und in dem Maasse verschwindet, wie die letzteren sich in farblose Prismen verwandeln. *Ammoniak* bewirkt in der Lösung des salzsauren Hydrocotarnins ebenfalls eine milchige Trübung, welche durch mehr Ammoniak wieder verschwindet, worauf sofort die Abscheidung des Hydrocotarnins in grossen farblosen sechsseitigen Tafeln erfolgt.

Das Hydrocotarnin schmeckt schwach bitter und erregt darauf ein lange anhaltendes scharfes Brennen auf der Zunge. Es reagirt in Alkohol gelöst alkalisch, sättigt Säuren vollständig, und von dem meist schwer krystallisirenden Salzen hat Hesse die folgenden dargestellt und beschrieben:

*Salzsaures Hydrocotarnin* =  $C^{24}H^{30}NO^6 + HCl + 3HO$  krystallisirt sehr langsam in langen weissen Prismen aus, wenn man verdünnte Salzsäure mit dem Hydrocotarnin genau sättigt und die Flüssigkeit gelinde verdunstet. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösung in Wasser scheidet mit Platinchlorid.

*Salzsaures Hydrocotarnin-Platinchlorid* =  $C^{24}H^{30}NO^6 + HCl + PtCl_2$  in Gestalt eines gelben amorphen Niederschlags ab, der sich bald in orangerothe Prismen umsetzt.

*Salzsaures Hydrocotarnin-Goldchlorid* schlägt sich aus einer Lösung des salzsauren Hydrocotarnins braunroth und harzig nieder, aber aus einer sehr verdünnten Lösung in Gestalt von gelbbraunen Prismen und rhombischen Blättchen. Es ist wenig in Wasser löslich.

*Salzsaures Hydrocotarnin-Quecksilberchlorid* ist ein weisser amorpher Niederschlag.

*Jodwasserstoffsäures Hydrocotarnin* =  $C^{24}H^{30}NO^6 + HJ$  bildet sich durch eine wechselseitige Umsetzung von salzsaurem Hydrocotarnin und Jodkalium, krystallisirt in soliden kurzen gelblichen Prismen, löst sich leicht in siedendem Wasser, aber erst in 50,6 Theilen Wasser von  $+18^\circ$ .

*Pikrinsalpetersäures Hydrocotarnin* scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Hydrocotarnin mit pikrinsalpetersaurem Kali anfangs ölig ab, verwandelt sich dann aber bald in hübsche Prismen, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen.

Diese ausgezeichnete und so viele neue Thatfachen darbietende Abhandlung beschliesst Hesse mit einigen allgemeinen Betrachtungen über den medicinischen Werth, über die Erzeugung und über den genetischen Zusammenhang der ungewöhnlich vielen eigenthümlichen Bestandtheile des Opiums.

Wegen der unverhältnissmässig vorwaltenden Quantität im Opium und wegen der häufigen Anwendung vindicirt er zunächst dem Morphin unter jenen Bestandtheilen die erste Stelle, selbst dann, wenn die übrigen eine medicinische Beachtung verdienenden Glieder derselben in den Wirkungen dem Morphin gleichkommen oder dasselbe selbst übertreffen sollten, eben weil alle diese in dem Opium nur zu verhältnissmässig geringen Mengen vorkommen (dieser Vindication muss im Allgemeinen wohl beigepflichtet werden, wenn das Opium selbst in seinen galenischen Formen angewendet wird, die Erfahrung hat aber doch auch ausgewiesen, dass

man dieselben nicht in allen Fällen gleich gut durch reines Morphin ersetzen kann, und dass wenigstens einige unter den im Opium sehr spärlich vorkommenden Substanzen (Jahresb. für 1864 S. 292) als Heilmittel eine Rolle spielen, um den ihre specielle Anwendung beschränkenden hohen Preis beklagen zu müssen). Daneben hält es Hesse für nicht unwahrscheinlich, dass die therapeutische Wirkung des Morphins allein auf der Veränderlichkeit desselben beruhe, und daher den stabileren Opium-Bestandtheilen entsprechend geringere Wirkungen zuzusprechen wären.

Dann bespricht Hesse einige Verhältnisse, welche die bekanntlich schon oft ventilirte Zeitfrage über die Erzeugung der Opiumbasen in dem Milchsaft der Mohnpflanze betreffen, wobei ihm ebenfalls die gerade nicht unwahrscheinliche Idee vorgeschwebt zu haben scheint, dass das Morphin immer zuerst erzeugt werde und die übrigen aus dessen Metamorphose hervorgingen, ohne dabei aber bestimmtere Aufschlüsse zu erreichen, wie seine Vorgänger. Als eine Thatsache kann es angesehen werden, dass das von der Pflanze erzeugte Morphin in dem Milchsaft derselben auftritt, darin allmählig zunimmt und von einem gewissen Punkt der Vegetation an auch wieder so völlig verschwindet, dass bei der vollkommenen Reife der Kapsel Früchte sowohl in diesen als auch in den übrigen Theilen der Pflanze weder Milchsaft noch Morphin erkannt werden kann; denn wiewohl Andere in den reifen Mohnkapseln noch Morphin gefunden zu haben angeben, so hat Hesse nach den Angaben derselben daraus doch nur kohlen sauren Kalk bekommen, den er daher als irrig für Morphin gehalten betrachtet. Während ferner das Verschwinden des Milchsafts und damit zugleich auch des Morphins in der lebenden Pflanze langsam bis zur Reife der Früchte vorgeht, kann es nach Hesse sehr beschleunigt werden, wenn man die Pflanze vor der Reife abschneidet und trocknet, indem dann noch wohl ein Extract daraus bereitet werden kann, was aber kein Opium ist und kein Morphin mehr enthält. Wenn nun auch in allen diesen Fällen noch eine Spur Morphin übrig geblieben und nachzuweisen seyn könnte, so hält Hesse doch immer die Frage: wo bleibt die Hauptmenge des Morphins? zwar völlig gerechtfertigt, aber gegenwärtig noch keiner Beantwortung fähig; er glaubt jedoch schon jetzt behaupten zu dürfen, dass nicht alle in dem Opium gefundenen Körper schon in dem Milchsaft der Mohnpflanze vorhanden gewesen seyen, sondern sich, wenigstens theilweise erst während der Einsammlung des Saftes und der Aufbewahrung des Opiums (aus Morphin?) erzeugten, und dass daher auch Eatwell (Archiv der Pharmacie CXXVIII, 287) in der Vermuthung wohl Recht haben dürfe, zufolge welcher selbst der Gehalt an Morphin in den Milchsaft bei einer sorgfältigen Behandlung zu Opium durch Nachbildung gesteigert werden könne, jedoch mit dem Hinzufügen, dass bei einer ungeeigneten Bearbeitung des Milchsafts auch ein Ausfall von dem sehr veränderlichen Morphin nicht ausbleiben werde.

Bei einer vergleichenden Beurtheilung der Zusammensetzung der Opiumbasen findet Hesse dann, dass sie sich nicht alle einfach auf Morphin zurückführen lassen, indem, wenn man sie z. B. als homologe Körper aufstelle und ihren genetischen Zusammenhang durch  $=C^2H^4$  erklären wolle, aus nur 8 Gliedern derselben schon 3 Reihen mit Lücken erhalten würden, nämlich:

1.	2.	3.
Morphin $C^{34}H^{38}NO^6$	Pseudomorphin $C^{34}H^{38}NO^8$	Papaverin
Codein $C^{36}H^{42}NO^6$	Laudanin $C^{40}H^{50}NO^8$	Lanthopin
	Codamin	
	Laudanosin $C^{42}H^{54}NO^8$	

Zwischen Pseudomorphin und Laudanin existiren mithin 2 und zwischen Papaverin und Lanthopin 1 Lücke. Die Glieder der zweiten und dritten Reihe bieten übrigens gewisse Uebereinstimmungen dar, indem alle Glieder der zweiten Reihe mit Jodwasserstoffsäure schwerlösliche Verbindungen eingehen und die der dritten Reihe nicht alkalisch reagiren und auch keine völlig neutral reagirende Salze zu bilden vermögen. Ausserdem kann angenommen werden, dass sich mit dem steigenden Gehalt an Kohlenstoff, auch die Stärke derselben als Salzbase erhöht, indem z. B. Codein eine stärkere Basis wie Morphin, und Laudanosin eine stärkere Base wie Pseudomorphin ist.

An diese wissenschaftliche Gruppierung schliesst Hesse endlich noch eine andere Anordnung der Opiumbasen, welche eine grosse praktische Bedeutung für die Erkennung und Unterscheidung derselben besitzt, und welche sich auf die Farben gründet, welche sie beim Erhitzen mit *reiner* concentrirter Schwefelsäure hervorbringen. Mit Ausnahme des Meconidins, wofür die Reaction noch nicht ermittelt werden konnte, ordnen sich die übrigen 14 Basen in 4 Gruppen, in denen die der ersten und dritten Gruppe wiederum in 2 Abtheilungen zerfallen, nämlich:

1. *Morphingruppe*: { a. Morphin, Codein, Pseudomorphin.  
b. Laudanin, Codamin, Laudanosin.
2. *Thebaingruppe*: Thebain, Cryptopin, Protopin.
3. *Papaveringruppe*: { a. Papaverin.  
b. Narcein, Lanthopin.
4. *Narcotingruppe*: Narcotin, Hydrocotarnin.

Die Farbe der Lösung in einer concentrirten Schwefelsäure nach dem Erwärmen ist nämlich von

*Morphin*, *Codein* und *Pseudomorphin* schmutzig dunkelgrün;  
*Laudanin*, *Codamin* und *Laudanosin* schmutzig rothviolett;  
*Thebain*, *Cryptopin* und *Protopin* schmutzig bis braungrün;  
*Papaverin* dunkel violett;  
*Narcein* und *Lanthopin* schwarzbraun bis dunkelbraun;  
*Narcotin* und *Hydrocotarnin* schmutzig rothviolett.

Specieller sind diese Reactionen im letzten Jahresberichte S. 115 und im Vorhergehenden bei den einzelnen Basen beschrieben worden.

*Werthbestimmung des Opiums.* Den vielen, namentlich in den letzteren Jahren empfohlenen und in diesen Jahresberichten im-

mer referirten Methoden zur Ermittlung des Gehalts an Morphin im Opium hat Miller (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 465) ein angeblich neu ermitteltes, leicht und in  $2\frac{1}{2}$  Stunden ausführbares und genaue Resultate gewährendes Verfahren angereicht und speciell beschrieben, welchem jedoch dasselbe Princip zu Grunde liegt, wie dem schon von Stein (Jahresb. für 1869 S. 107) vorgeschlagenen, nämlich die Zersetzung der Jodsäure durch Morphin mit Abscheidung von Jod, und das daher nur in sofern etwas Neues darbietet, als Miller in anderer Art operirt und zur Beseitigung von Zweifeln über die Brauchbarkeit verschiedene Nebenversuche angestellt hat aber, gleichwie das Verfahren von Stein, die Menge des vorhandenen Morphins nach einer (gewiss nicht sicheren) subjectiven Auffassung der Farben-Intensität der Lösung des durch das Morphin ausgeschiedenen Jods abschätzen lässt, in Folge dessen gerade das Verfahren von Stein keine Berücksichtigung gefunden zu haben scheint, und dürfte es daher bis auf Weiteres genügen, wenn ich hier über die Versuche und Prüfungsweise von Miller nur kurz und in allgemeineren Zügen referire.

Zunächst überzeugte sich Miller durch specielle Nebenversuche, dass Narcotin, Codein, Thebain und Papaverin nicht bemerkenswerth auf Jodsäure reducirend und Jod abscheidend wirken, deren Gegenwart in einer mit Jodsäure auf Morphin zu prüfenden Flüssigkeit also das Resultat nicht beeinflussen, und dass dieses auch mit Narcein nicht der Fall ist, wohl aber merkwürdigerweise, wenn man dasselbe einmal mit Kalkmilch oder Kali erhitzt hat (wonach es fast aussieht, wie wenn diese Agentien das Narcein durch Abspaltung von  $C^{12}H^{20}O^{12}$  etc. in Morphin verwandelten). Wegen des geringen Gehalts an Narcein im Opium glaubt Miller jedoch, diese Eigenschaft desselben für die Prüfung auf Morphin unberücksichtigt lassen zu dürfen.

Zur Herstellung eines für die Prüfung auf Morphin geeigneten und von den auf Jodsäure reducirend wirkenden harzigen, schleimigen und färbenden Bestandtheilen freien Auszug vom Opium verwendet Miller nicht, wie Stein, schwefelsaures Kupferoxyd, sondern er behandelt dasselbe in folgender Weise: das Opium wird auf einem Wasserbade gehörig getrocknet (der dabei stattfindende Verlust an Wasser später mit in Rechnung gebracht), nun fein zerrieben, dann 20 Gran davon mit 1 Gran Oxalsäure und  $\frac{1}{2}$  Unze eines Alkohols von 0,838 spec. Gewicht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht, und zwar in einem Kölbchen, den man in heisses Wasser einsenkt, und in dessen Mündung mittelst eines Korks ein langes Glasrohr befestigt worden ist, worin sich der weggehende Alkohol condensiren und immer wieder zurückfliessen kann. Hierauf wird filtrirt, der ungelöste Rückstand mit  $\frac{1}{2}$  Unze heissem Alkohol nachgewaschen, das gesammte Filtrat mit  $\frac{1}{2}$  Unze Wasser vermischt, das Gemisch unter Rühren auf etwa 2 Drachmen verdunstet, mit 1 Unze kaltem Wasser verdünnt, nach 10 Minuten langer Ruhe von ausgeschiedener harziger Materie abfiltrirt und diese mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen. Dieses

Filtrat wird nun mit 10 Gran gelöschtem Kalk 2 bis 3 Minuten lang gekocht, filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Oxalsäure schwach angesäuert, zu  $\frac{1}{2}$  Unze verdunstet, nach dem Erkalten mit 12 Gran kaustischem Kali vermischt,  $\frac{1}{4}$  Stunde lang ruhig gestellt, filtrirt, der Rückstand mit 1 Drachme Kalilauge, die mit der 2 bis 3fachen Menge Wasser verdünnt worden ist, nachgewaschen und das Filtrat in 2 gleiche Theile getheilt, um die eine Hälfte davon in einer Proberöhre, welche mehr als 1000 Gran Wasser fasst und bei dem Stand von 1000 Gran desselben durch einen Feilstrich bezeichnet ist, mit 100 Gran verdünnter Schwefelsäure und so viel Wasser zu versetzen, dass sie nach der Vermischung dann bis an den Feilstrich reicht. Die kleinere Menge davon, etwa  $\frac{1}{2}$  Unze, welche nachher zu der Prüfung verwandt werden soll, wird endlich mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volums Schwefelkohlenstoff gut durchgeschüttelt und filtrirt.

Die bei den Proben zur Vergleichung der Intensität der Farbe erforderliche Lösung wird erhalten, wenn man 1 Gran reines und gut getrocknetes Morphin in 50 Gran verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, dass sie im Volum 1000 Gran Wasser gleichkommt.

Die für die Prüfung erforderliche Lösung von Jodsäure endlich stellt Miller in der Weise dar, dass er 100 Gran Jod und 100 Gran chlorsaures Kali mit 1 Drachme starker Salpetersäure und 2 Unzen Wasser übergiesst, das Gemisch bis zur Oxydation des Jods erhitzt, die Flüssigkeit nun nahezu mit kohlensaurem Natron neutralisirt und Chlorbarium im Ueberschuss zufügt, wodurch sich dann jodsaurer Baryt niederschlägt, den man abfiltrirt, auswäscht, mit einer Mischung von 1 Drachme starker Schwefelsäure und 3 Unzen Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kocht, filtrirt, und das Filtrat bis zu 6 Unzen mit Wasser verdünnt. (Ist es nicht einfacher und besser, rein krystallisirte Jodsäure dazu in einer bestimmten Menge von Wasser aufzulösen?)

Für die ausschüttelnde Auflösung des durch das Morphin abgeschiedenen Jods verwendet Miller nicht Chloroform, wie Stein, sondern reinen Schwefelkohlenstoff, was wohl ganz gleichgültig seyn dürfte, und zur Ausführung vertauschte Miller die anfangs angewandten graduirten Proberöhren später als practischer befunden gegen nicht graduirte Röhren, um die vorbereiteten Lösungen mit graduirten Pipetten abgemessen in dieselben einzugiessen; die Pipetten sind so graduirt, dass jeder Feilstrich 1 Gran Wasser im Volum ausdrückt, und die Prüfung geschieht nun wie folgt:

Mit den Pipetten bringt man der Reihe nach 100 Gran-Volumen des vorbereiteten Opium-Auszugs, 100 Gran-Volumen Schwefelkohlenstoff und 50 Gran-Volumen der Jodsäure-Lösung in einer geeigneten Proberöhre zusammen, verschliesst dieselbe mit einem guten Kork und schüttelt sogleich  $\frac{1}{2}$  Minute lang kräftig durch einander, worauf sich die rothe Lösung des Jods in dem Schwefelkohlenstoff rasch unter der Flüssigkeit abscheidet, zuweilen jedoch

nicht klar und durch einen geringen Absatz an den Glaswänden etwas dunkler, in welchem Fall man alles von dem Ansatz klar ab- und in eine andere reine Proberöhre eingiessen muss. Daneben macht man mit der Lösung von reinem Morphin in derselben Weise und mit demselben Gran-Volumen einen Versuch, und vergleicht die Intensität der rothen Farbe, welche die 100 Gran-Volumen Schwefelkohlenstoff in beiden Fällen angenommen haben, und findet man dieselbe völlig gleich, so enthält das geprüfte Opium 10 Procent Morphin; erkennt man dagegen die Färbung bei der einen Probe dunkler, wie bei der anderen, so setzt man dem dunkler gefärbten Schwefelkohlenstoff noch so viel Schwefelkohlenstoff in kleinen abgemessenen Gran-Volumen nach einander zu, bis die Färbung der anderen völlig gleich geworden, und berechnet nach diesem nöthig gewordenen Zusatz von Schwefelkohlenstoff den relativ grösseren Gehalt an Morphin, wie solches leicht zu ermässigen ist.

Auf diese Weise fand Miller in 18 Opiumproben den Gehalt an Morphin durchweg geringer, als er ihn daraus nach der von der Britischen Pharmacopoe vorgeschriebenen Methode bekam, aber bei einer weiteren Prüfung fand er das nach dieser Methode erhaltene Morphin mehr oder weniger unrein.

Um endlich zu erfahren, ob das Auge eine zuverlässige Abschätzung der Farbe zu gewähren vermöge, bestimmte Miller auch noch das von dem Schwefelkohlenstoff aufgelöste Jod nach Dupre's Methode titirend mit Chlorwasser, und er kam dabei zu dem Resultat, dass diese erweiterte Prüfung nicht erforderlich sey, das Auge (eines Jeden? Ref.) mithin völlig genüge.

Als Attfeld dieses Prüfungsverfahren von Miller in der Versammlung der pharmaceutischen Gesellschaft in London am 6. Dec. 1871 vorgetragen hatte, knüpften Attfeld, Williams, Redwood, Allchin, Groves und Tilden (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 477—479) daran eine Discussion, in welcher Manches dafür und dagegen besprochen wurde, auf die ich aber hier nur hinweisen kann.

Heintz (Archiv der Pharmacie CC, 37) hat die Bestimmungsmethode des Morphins im Opium nach Hager & Jacobson (Jahresb. für 1869 S. 119 und für 1871 S. 118) angewandt und in einer Zeit von 10 bis 12 Stunden vorzügliche Resultate erhalten, während er das Verfahren von Stein (Jahresb. für 1869 S. 107) allerdings einfacher und in kürzerer Zeit ausführbar fand, aber nicht wagt, eine Differenz von 0,5 bis 1 Proc. Morphin mehr oder weniger sicher darnach abzuschätzen, so dass es, wenn dasselbe Anwendung finden soll, auch noch nothwendig wird, die Durchschnitts-Oeffnung des Cylinders und die Zeit der Beobachtung bestimmter festzustellen, indem er gefunden hat, dass sich die Lösung des Jods um so dunkler färbt, je länger dieselbe steht, was namentlich bei den oben in der Flüssigkeit hängen bleibenden Tropfen der Fall ist und daher von dem Einfluss der Luft abzuhängen scheint. Bei weiteren Versuchen fand Heintz, dass die



violettrothe Lösung des Jods in Chloroform den Stärkekleister nicht färbt, aber durch Ammoniak, Salzsäure und Chlorwasser entfärbt wird, und glaubt daher, dass das Jod mit dem Chloroform eine Verbindung eingegangen habe (zu welcher Annahme man aber dadurch wohl noch nicht gezwungen seyn dürfte). Uebrigens wirft Heintz noch die Frage auf, ob man nicht durch eine volumetrische Bestimmung des durch das Morphin freigmachten Jods eine sichere Ermittlung des Morphins erreichen und dadurch das Verfahren von Stein brauchbar machen könne (dies dürfte wohl möglich seyn, aber dann wäre es nöthig durch Versuche festzustellen, wie viel Jod das reine Morphin frei zu machen vermag, ob also nicht auch ein Theil des Jods aus der Jodsäure anderweitig gebunden wird, ob ferner die Abscheidung des Jods je nach der Verdünnung, Temperatur und den ungleichen Verhältnissen zwischen Jodsäure und Morphin constant oder verschieden ist etc., um sichere Anhalte für die Berechnung des Jods auf Morphin zu gewinnen.).

*Opiumsorten.* Für die folgenden unter denselben sind verschiedene Mittheilungen gemacht worden:

1. *Opium turcicum.* Aus einer Mittheilung von Jobst (Buchn. N. Repert. XXI, 2) erfahren wir, dass die Opiumerndte in Kleinasien während des Jahres 1871 eine sehr reiche gewesen ist, indem 6000 Kisten à 150 Zollpfund (= 900000 Pfund) gewonnen worden wären und sonst gewöhnlich nur 3000 bis 4000 Kisten (= 450000 bis 600000 Pfund) erzielt würden (Vergl. Jahresb. für 1855 S. 54). Die Firma Gehe et C. gibt in ihrem „Droguen-Bericht für April 1872 S. 37“ die Production in Kleinasien für 1871 noch grösser an, nämlich zu 7700 Körben (deren jeder bekanntlich nach Maltass 150 Pfund einschliesst) und denen sich noch ein Vorrathsbestand von 175 Körben hinzugesellte, in Summa also zu 7875 Körben. Von jenen 7700 Körben gingen 6100 nach Smyrna und 1100 nach Constantinopel, während 500 davon im Innern von Kleinasien zurückblieben. Von der ganzen vorhandenen Summe (= 7875 Körben) wurden bis zum 29. Februar 1872 in Smyrna und in Constantinopel 6400 Körbe verkauft, so dass an diesen beiden Plätzen und im Innern noch 1475 Körbe vorrätbig verblieben, abgesehen von noch 250 Körben in zweiter Hand. — Hieraus erklärt sich nun leicht, wie der vor einigen Jahren wegen schlechterer Erndten etc. ungewöhnlich hoch gesteigerte Preis des türkischen Opiums in jüngster Zeit erfreulich wieder herunter gegangen ist, aber in Folge von Speculation etc. doch nicht in dem Grade, wie man ihn nach einer so ungewöhnlichen Erndte wohl hätte erwarten können, worüber von Gehe et C. eine weitere Auskunft gegeben wird, die Ref. der Nachlese überlassen zu können glaubt. — Ueber die Zufuhren (a), Verkäufe (b) und die am 31. December verbliebenen Vorrathsbestände (c) in London für die 3 Jahre 1869, 1870 und 1871 macht die Firma Gehe et C. noch folgende Angaben:

	(a)	(b)	(c)	
1869	897	966	102	Kisten (à 150 Pfd.)
1870	1752	1238	616	"
1871	2776	2127	1265	"

woraus sich mithin eine sehr bedeutende Steigerung in der Zufuhr und im Verbrauch des türkischen Opiums ergibt.

Simmonds (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 986) hat die statistische Liste über die Einfuhr des türkischen Opiums in England (Jahresb. für 1870 S. 188) für die Jahre 1866—1870 fortgesetzt und für jedes Jahr der Reihe nach die Quantität in Pfunden und deren summarischen Werth in Pfd. Sterlingen angegeben wie folgt:

1866	214399	Pfund	=	180001	Pfd. Sterl.
1867	294277	"	=	248015	" "
1868	363249	"	=	464191	" "
1869	230886	"	=	382471	" "
1870	313443	"	=	452974	" "

An diese Nachweisungen schliesst er dann einen kurzen Auszug aus der schönen Abhandlung von Fayk Bey, welche ich im Jahresberichte für 1869 S. 100 ausführlicher mitgetheilt habe.

2. *Opium indicum*. Nach einer Mittheilung im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 248“ scheint die Mohnpflanze in den durch die beiden indischen Agenturen von Bahar und Benares sich hinziehenden grossartigen Pflanzungen (Jahresber. für 1852 S. 66) von einer Bedenken erregenden Krankheit befallen zu werden angefangen zu haben, deren Ursache man wohl in einer mangelhaften Düngung und dadurch in einer ungenügenden Ernährung sucht, aber auch durch Pilze (*Cladosporium herbarum* und *Peronospora*-Arten) veranlasst betrachtet. Ob sich diese Krankheit erhält und zum Nachtheil für die wohlbekannte grossartige Opium-Industrie in Bengalen gestalten kann, wird die Zeit ausweisen.

Aus dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 404“ erfahren wir ferner, dass der Preis für das indische Opium bei den monatlichen Auktionen in Calcutta im Jahr 1872 immer höher getrieben worden und in Folge dessen die Revenüe des Indischen Gouvernements entsprechend und über den Voranschlag gestiegen ist. Aus dem Verkauf wurden nämlich erzielt im Monat

April	=	5,170250	Rupien
Mai	=	5,186513	"
Juny	=	4,926325	"
July	=	5,099875	"
August	=	5,196250	"

zusammen mithin 25,579213 Rupien, welche 2,557021 Pfund Sterlingen entsprechen und daher 400000 Pfd. St. mehr betragen, als der Voranschlag für das Indische Budget angenommen hatte. Denn in diesem Budget auf das Jahr 1872 waren veranschlagt worden für

44170 Kisten Behar-Opium à 1200 Rupien	=	5,301000	Pfd. St.
37420     "     Malwa-Opium à 600     "	=	2,245200	"     "
Opium für den Kleinhandel in Nord-Indien	=	152000	"     "
Opium für Arzneimischungen in Bengalen	=	1800	"     "
		<hr/>	
		7,700000	"     "

Im *August* wurden 2000 Kisten Opium aus Behar à Kiste zu 1470 Rupien und 1575 Kisten aus Benares à Kiste zu 1432 Rupien verkauft, während in den 4 vorhergehenden Monaten die Kiste von der ersteren Art mit nur 1439 und die der letzteren Art mit 1409 Rupien bezahlt worden war, woraus man leicht die stattgefundene Preissteigerung ersieht. — Der Berichterstatter fügt hinzu, dass das Indische Gouvernement aus dem Opium eine weit grössere Revenüe habe, wie der Britische Staatsschatz aus dem Taback.

3. *Opium persicum*. Aus einer Mittheilung von Pelly und Dickson (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 31) erfahren wir einmal genauer die Productionsstelle des Opiums in Persien (Jahresber. für 1863 S. 44), die producirt Quantität und die Ausfuhrwege desselben. Hauptsächlich wird es in den persischen Provinzen Yezd und Ispahan, zum Theil aber auch in den Districten von Khorassan gewonnen. Das Opium von Yezd wird für das Beste gehalten. Im Jahr 1871 sind nur 1200 Kisten (à 120—160 Pfund?) erzielt, aber ein gutes Jahr soll 2500 Kisten ergeben. Alljährlich sollen davon 200 bis 300 Kisten nach London, 200 Kisten nach Singapore, 200 Kisten nach Java und der Rest nach China exportirt werden. Das persische Opium soll 2 bis 8 Procent Morphin enthalten (Vergl. jedoch Jahresb. für 1867 S. 106).

4. *Opium australianum*. Im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 1028“ werden Nachrichten über die unternommenen Versuche, in Australien ein Opium für den Handel zu erzielen, mitgetheilt, welche aber keine weitere Erfolge an die anschliessen, welches ich bereits im vorigen Jahresberichte S. 120 darüber mitgetheilt habe.

5. *Opium americanum*. Aus einem Jobst (Buchn. Repert. XXI, 4) zugegangenen Bericht theilt derselbe mit, dass die Gewinnung von Opium in Nordamerika bedeutende Fortschritte mache, welche wegen der dortigen hohen Arbeitslöhne zu verwundern wären, sich aber daraus erklären liessen, dass das in jenem Lande selbst erzielte Opium einen Schutzzoll von 1 Golddollar geniesse. — Aus Zeitungen erfahren wir ferner, dass der Verbrauch (wahrscheinlich durch Missbrauch?) des Opiums in den vereinigten Staaten von Nordamerika in einer erschreckenden Weise zunehme. Denn während in dem Jahre vom 30 Juny 1869 bis 30. Juny 1870 schon 4,073744 Unzen Opium importirt worden seyen, die Einfuhr in dem darauf folgenden Jahre 5,041936 Unzen, also fast um  $\frac{1}{4}$  mehr betragen habe.

6. *Opium germanicum*. Aus Nachrichten, welche Jobst (Buchn. N. Repert. XXI, 1) über die Gewinnung des Opiums in deutschen Landen für das Jahr 1871 an seine früheren (Jahresb.

für 1870 S. 191) anschliesst, scheint dieselbe doch wirklich einen erfreulichen Aufschwung nehmen zu wollen, indem ungeachtet der ungünstigen Witterungsverhältnisse, welche entschieden die Erzeugung von Milchsaft in den Mohnpflanzen verminderten, und des Mangels an Arbeitskräften in dem genannten Jahre, doch nicht allein auf der schwäbischen Industrie-Ausstellung zu Ulm 6 und bei dem landwirthschaftlichen Feste zu Cannstatt eine ähnliche Anzahl Opiumproben von verschiedenen Producenten aufgelegt waren, sondern Jobst auch aus verschiedenen Theilen des Landes grössere und kleinere Quantitäten von Opium zum Ankauf direct zugesandt bekam.

Dieses deutsche Opium fand Jobst meist ausgezeichnet. Es war dunkelbraun bis schwarz, vom feinsten Geruch, nach dem Austrocknen muschelrig und glänzend auf dem Bruch- und von einem Gehalt an Morphin von 13 bis 15 Procent, welcher Gehalt dasselbe weit über das türkische stellt, und in Folge dessen er 15 Gulden (= 8,57 Thaler) pro Pfund bezahlen konnte, wiewohl die den Preis des Opiums bestimmende Erndte in Kleinasien 1871 sehr reichlich ausgefallen war. Von 2 Seiten bekam Jobst aber auch Opiumproben, welche schon im Aeusseren ein verdächtiges Ansehen hatten und sich offenbar als ein Wasserextract von der Mohnpflanze darstellten; sie waren klebrig, im Geruch an Lakritz erinnernd und wesentlich vom Opium verschieden, und wiesen nur eine Spur Morphin aus.

Während einer Reise nach den Hauptplätzen der Opium-Production in Kleinasien hat Jobst die Ueberzeugung gewonnen, dass die Mohnpflanze dort kaum etwas vor der bei uns voraus hat und dass zu einer günstigen Opiumerndte die Mohnfelder einige Monate lang mit Schnee bedeckt liegen müssen, dass ferner in der Opium-Gewinnungsweise die Türken uns nicht überlegen sind und dass der Hauptvortheil der Opiumgewinnung in Kleinasien nur in dem dortigen niedrigen Arbeitslohn begründet ist, wofern nicht die dort gebaute Mohn-Varietät mehr Opium und Mohnsamen liefert, was aber nach Jobst nicht der Fall zu seyn scheint, möglicherweise weil die anatolischen Mohnfelder dadurch, dass man sie nicht düngt und daher immer mehr erschöpft, an Produktionskraft verloren haben könnten, und um darüber Aufschluss zu erlangen, suchte Jobst, eine genügende Menge von keimfähigen Mohnsamen im kleinasiatischen Districte *Boghadtisch*, wo bekanntlich eine der besten Opiumarten gewonnen wird, zu acquiriren, was ihm auch gelang, und wovon er dann selbst einen Theil aussäete und einen anderen Theil durch die Centralstelle für Landwirthschaft in Württemberg an verschiedene Grundbesitzer zum Aussäen vertheilen liess, um von den daraus hervorgegangenen Mohnpflanzen sowohl Opium als auch Mohnsamen zu gewinnen. Die dann daraus erzeugten Mohnpflanzen besaßen eine hellere Farbe, wie inländische, entwickelten nur wenig Blätter, dunkel violette Blumen und verhältnissmässige kleine, aber mit äusserst feinkörnigen bläulichen Samen wohl gefüllte Kapseln, und

wurden etwa nur 2 Fuss hoch, in Folge dessen sie weniger durch Stürme beschädigt wurden, wie unsere höheren, welchem Vorzug sie auch noch den zugesellten, dass sie einige Wochen früher reiften. Die Ausbeute an Opium und an Samen war eher geringer als grösser, wie von einheimischen Mohnpflanzen, worin jedoch eine weitere Fortpflanzung ein besseres Resultat gewähren dürfte, aber das erzielte Opium war annähernd gleich, wie aus dem Resultaten der folgenden vergleichenden Prüfungen eines aus dem Boghaditschen Mohn (a), und eines aus einheimischen Mohn (b) erzielten Opiums zu ersehen ist:

	(a)	(b)
Morphin	12,60	12,80 Proc.
Codein	0,12	0,09 „

während Jobst aus einem Original türkischen Opium gewöhnlich auch nur 0,2 bis 0,3 Procente *Codein* bekam.

Aus 8 Gutachten, welche der „Centralstelle für die Landwirthschaft in Württemberg“ über den Erfolg der Cultur des erwähnten boghaditschen Mohnsamens bereits zugegangen sind, berichtet Jobst ferner noch nachträglich, dass 6 derselben der asiatischen Mohn-Varietät in Bezug auf Samen-Gewinnung unbedingte Vortheile einräumen, und 2 die von ihm vorgelegten Erfahrungen über die Ausbeute an Opium bestätigen. — Aus dem Jahresberichte der Breslauer Handelskammer theilt Jobst dann endlich noch folgende Stelle mit:

„In einigen Gegenden von Schlesien bei Saarau und Bohrau werden Mohnpflanzen cultivirt und davon Opiumsorten gewonnen, welche 13 bis 14 Proc. Morphin enthalten, und deren Gebrauch sich ausschliesslich auf die Bereitung von Morphinsalzen beschränkt, weil die Pharmacopoea borussica ausdrücklich türkisches Opium fordert. Es ist aber nicht zu bezweifeln, dass die Mohncultur behufs der Opiumgewinnung bald in einem ausgedehnteren Maassstabe betrieben werden würde, wenn jene Bestimmung wegfiel. Umfassende Unternehmungen haben jedoch erst in den letzten Jahren stattgefunden, wovon man bei der Ausarbeitung der Pharmacopoe noch keine Kunde hatte“, und er knüpft daran die Bemerkung, dass die einheimische Opium-Gewinnung doch eine Zukunft zu haben scheine und in Folge dessen bei der Ausarbeitung der neuen deutschen Pharmacopoe dem obigen Wunsche vielleicht entsprochen werden könne, wenn man die Dosis für deutsches Opium, welches im Gehalt an Morphin jedenfalls constanter sey wie das türkische, in das Verhältniss gegen letzteres von 3:4 oder gar von 2:3 bringe. — Die neue deutsche Pharmacopoe ist nun aber bereits erschienen, ohne Etwas der Art aufgenommen zu haben, indem dieselbe nur angibt, wie ein Opium zum Arzneigebrauch beschaffen seyn soll, und insbesondere nur durch die Worte „*Papaveris foliis involutis et Rumi-cis cujusdam fructibus inspersae*“ ein *türkisches Opium* zu beanspruchen scheint.

Schrader (Aus dem „Gewerbeblatt für Württemberg“ im N. Jahrbuche der Pharmacie XXXVII, 163) theilt ferner das sehr günstige Resultat eines von ihm auf 32 Quadratruthen kalkhaltigen Bodens, in welchem nach Jobst die Mohnpflanzen am besten gedeihen sollen, unternommenen Versuchs mit. Die auf der genannten Fläche aufgewachsenen Mohnpflanzen hatten in Summa 3749 Samenkapseln entwickelt, und wurden daraus 9 Unzen und 3 Drachmen eines wohl getrockneten Opiums gewonnen, welches 11 Procent Morphin enthielt. Jede einzelne Kapsel hat demnach durchschnittlich  $1\frac{1}{5}$  Gran Opium ergeben, und würden demnach die Mohnpflanzen auf 1 Morgen Landes 44987 Kapseln entwickeln und diese wiederum  $112\frac{1}{2}$  Unze Opium liefern, welche Quantität bei einem Handelspreise von etwa  $10\frac{1}{3}$  Thaler pro Pfund einen Werth von über 69 Thaler haben würde, den Schrader in Betracht, dass die Kosten für Dünger, Arbeitslohn (abgesehen doch wohl von dem speciell für die Opium-Gewinnung?) etc. schon durch den nachher zu gewinnenden Mohnsamen gedeckt würden, gewiss mit Recht für einen schönen Verdienst erklärt.

Daneben hat Schrader auch die Meinung der Mohn bauenden Landbewohner, dass der Mohnsame durch die Behandlung der Mohnkapseln zur Gewinnung von Opium in denselben verdorben werde und daher weniger Mohnöl liefere, in Folge dessen dieselben durchaus nicht zu der vorherigen Opiumbereitung zu bereden waren, dadurch als eine völlig irrige nachgewiesen, dass er von angeritzt gewesen und von unverletzt gelassenen Kapseln je 160 Stück von möglichst gleicher Grösse aussuchte, und nicht allein aus beiden eine gleiche Menge (je fast 15 Unzen) Samen bekam, sondern auch aus denselben wiederum gleich viel Oel (je fast 6 Unzen) auszupressen vermochte.

Dagegen theilt Merck (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXVIII, 65) Erfahrungen mit, welche ihm die Gewinnung des Opiums in europäischen Ländern nicht lebensfähig erscheinen lassen, wenigstens nicht in allen Gegenden, zumal nicht in der seiner Heimath Darmstadt, weil dabei Hindernisse aufträten, deren Beseitigung man noch nicht in der Gewalt habe, wie namentlich zu hohe Arbeitslöhne und insbesondere die unsicheren cosmischen und terrestischen Einflüsse auf die Mohnpflanze, in Folge welcher man wohl mal ein sehr gutes Opium erziele, wie aus Württemberg berichtet werde, aber auch einmal ein ganz unzulässiges, selbst in einerlei Gegend. So hat Merck selbst einmal im Jahre 1848 ein Opium gewonnen, welches 16 Proc. Morphin enthielt und also vorzüglich gut war, aber einige Jahre nachher bekam er von der auf  $\frac{1}{2}$  Morgen Land wachsenden Mohnpflanzen  $2\frac{1}{2}$  Pfund eines Opiums, welches kaum 2 Procent Morphin, und vor 2 Jahren von an der Bergstrasse gezogenen Mohn ein Opium, welches 7 Procent Morphin herausstellte, und welches daher ebenfalls noch nicht als Ersatz für das türkische Opium verwendet werden konnte.

Aehnliche Uebelstände glaubt Merck auch in gewissen anderen Ländern und Welttheilen annehmen zu dürfen, wie z. B. in



*Frankreich*, wo Aubergier vor mehreren Jahren die Gewinnung von Opium im grossen Maassstabe unternommen, anscheinend aber wegen mangelnder Rentabilität wieder eingestellt habe, weil ihm von einem französischen Opium im Handel nie etwas bekannt geworden sey; ferner in *Aegypten*, wo für die Vegetation der Mohnpflanze doch wohl günstige Verhältnisse obwalteten (Vergl. Jahresb. für 1868 S. 97), von woher er aber niemals ein Opium bezogen habe, welches, wenn es sich äusserlich auch ganz unfälscht gezeigt hätte, mehr als 7 bis 8 Proc. Morphin enthielt.

7. *Opium venale*. In seiner Praxis hat Heintz (Archiv der Pharmacie CC, 36) wiederholt die Erfahrung gemacht, dass Droguisten das Opium angeblich zwar *trocken* verkaufen, dasselbe aber doch *wasserhaltig* war, und hat er darin nie unter 15 und selbst 16 bis 21 Proc. Wasser gefunden, so dass also ein z. B. zu 8 Rthlr. eingekauftes Opium nach dem Austrocknen 9 Rthlr. 10 Gr. und 10 Rthlr. 4 Gr. kosten würde, je nachdem dasselbe 15 oder 21 Proc. Wasser enthielt, und erklärt er es daher für durchaus nöthig, das Opium entweder ganz trocken oder mit einem fixirten Maximumgehalt an Wasser einzukaufen. (Jene Berechnung ist übrigens nur dann völlig richtig, wenn man das Opium zerkleinert und dann so lange einer Temperatur von  $+100^{\circ}$  ausgesetzt annimmt, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, also völlig entwässert ist. Ein solches vollständiges Austrocknen ist übrigens von der Preuss. Pharmacopoe nicht bestimmt ausgedrückt, sondern dieselbe verlangt nur ein getrocknetes pulverisirtes und dann wenigstens 10 Proc. Morphin enthaltendes Opium, und wissen wir schon von Guibourt — Jahresb. für 1862 S. 61 —, dass ein Opium, welches 5—6 Proc. Wasser enthält, schon pulverisirbar ist, in Folge dessen man wohl anzunehmen berechtigt seyn dürfte, dass nicht alles zur Anwendung und Dispensirung benutzte

*Opium pulveratum* ganz wasserfrei gemacht worden war, sondern meist noch, wenn auch nicht mehr 5 bis 6, so doch noch einige Procente Wasser enthält). Heintz warnt entschieden, das *Opiumpulver* zu kaufen, aber aus dem Grunde, dass dasselbe in kurzer Zeit nicht unerhebliche und um so grössere Mengen von hygroskopischer Feuchtigkeit einsauge, je feiner dasselbe sey. (Man wird also auch das selbst gehörig ausgetrocknete Pulver sorgfältig verschlossen aufbewahren müssen.) Endlich macht Heintz auf die Differenz im Preise des

*Extractum Opii* aufmerksam, wenn man dasselbe selbst bereitet oder einkauft, und wählt dazu den Preiscourant eines Droguisten, worin das Opiumpulver zu 13 Rthlr. 15 Gr. und das Opiumextract zu 25 Rthlr. pro Pfund notirt ist. Als er dann von demselben das Opiumpulver bezog und selbst das Extract bereitete, bekam er daraus 50 Procent, so dass also 1 daraus selbst bereitetes Pfund Extract ohne jede Entschädigung für Arbeit etc. schon auf 27, folglich wenigstens um 2 Rthl. höher zu stehen kommen würde, als wofür es der Droguist offerirt, und folgert er



daraus, dass der nicht an die Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe gebundene Droguist das Extract wahrscheinlich aus dem gewöhnlichen wasserhaltigen Opium darstelle, woraus die Gewinnung selbst bei nur 40 Procent Ausbeute allenfalls noch eine lohnende Arbeit seyn werde (man kann auch wohl noch hinzufügen, dass der Fabrikant gewiss nur das Opium anwenden dürfte, welches am meisten Extract liefert, zumal einerseits Opiumproben bekannt sind, welche über 60 Proc. Extract liefern (Jahresb. für 1871 S. 410), und anderseits ein Gehalt an Morphin bisher darin noch nicht controlirt worden zu seyn scheint, auch von Pharmacopoeen noch nicht festgestellt worden ist; denn wenn auch die Preuss. Pharmacopoe ein wenigstens 10 Proc. Morphin enthaltendes Opiumpulver dazu anzuwenden vorschreibt, so geht bekanntlich dieser Gehalt an Morphin allerdings grösstentheils, aber je nach der sonstigen Mischung des Opiums nur mehr oder weniger und wohl niemals völlig in das Extract über.

#### Cruciferae. Cruciferen.

*Cochlearia Armoracia.* Die *Meerrettigwurzel* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 103) mikroskopisch untersucht und beschrieben worden, was um wichtiger ist, als sie auf englischen Wochenmärkten auch schon durch die Wurzel von *Aconitum Napellus* (Jahresb. für 1856 S. 54) substituiert vorgekommen ist.

Die *Meerrettigwurzel* enthält kein wahres Mark und wird dasselbe darin wahrscheinlich als abortirt durch eine Gruppe von Gefässbündeln repräsentirt.

Die holzige Zone darin ist verhältnissmässig sehr stark und nimmt bis zu  $\frac{2}{3}$  den Durchmesser der Wurzel ein. Ihre Structur ist leicht vorzustellen: Wenig verdichtete, oder gar nicht verdichtete, längliche oder kubische Zellen, wenige Holzzellen und Gefässbündel begründen ihre Substanz. Die Gefässe sind gross, häufig etwas grubig, selten netzartig, entschieden gegliedert und die Scheidewände darin sind zuweilen gar nicht, häufig aber auch theilweise resorbirt. Sie sind zu Bündeln vereinigt, in der Grösse variirend und unregelmässig vertheilt. Die länglichen und kubischen halb-prosenchymatischen Zellen sind oft grubig, ohne sichtbare Poren und enthalten eine grosse Menge von Stärke. Die Holzzellen sind gar nicht grubig, oft sehr lang, mit einer centralen Höhle versehen, und müssen daher wahrscheinlich als Uebergänge zu Milchsaftgefässen oder als solche fungirende Holzzellen angesehen werden. Die Stärkekörner sind eiförmig oder fast eiförmig, ziemlich frei in den Zellen, sehr begrenzt in der Abweichung ihrer Form, und denen der *Aconitwurzel* sehr ähnlich.

Die Zellen der Rindenzone sind je nach ihrer Lage kugelig, fast kugelig und kubisch. Die wenigen vorhandenen Zellen des Bastes besitzen keine eigenthümlichen Formen und haben, gleich wie die Zellen der Rindenschichten, vollkommen einen gewöhnlichen Typus.

## Cucurbitaceae. Cucurbitaceen.

*Citrullus Colocynthis*. Unter der Ueberschrift „die Koloquinte als Nährpflanze“ hat Flückiger (Archiv der Pharmacie CCI, 235—247) das höchst merkwürdig ausgebreitete Vorkommen dieser Cucurbitacee speciell dargestellt, ihren Gebrauch als Nahrungsmittel nachgewiesen, und die officinellen Früchte derselben pharmacognostisch beschrieben.

*Vorkommen*. Diese Bittergurke bewohnt das ganze ungeheure Gebiet der nordafrikanischen Wüste, überschreitet das rothe Meer, tritt in Arabien auf, findet sich wieder jenseits des persischen Busens bis zum caspischen Meere und geht bis in Indien, wo sie gemein ist, sowohl im Nordwesten (z. B. Adschmir) als auch auf der sandigen Küste von Coromandel. Ausserhalb des heissen afrikanisch-asiatischen Wüstengebietes, welches als die eigentliche Heimath dieser Cucurbitacee anzusehen ist, gedeiht sie auch in Syrien bis Aleppo und überschreitet diese Breite, indem sie unter 36°40' noch am spanischen Cap de Gata vorkommt. In gleicher Breite wird dieselbe auch auf der griechischen Insel Melos, nach Heldreich wildwachsend, gefunden und glaubt Flückiger sie auch auf der Insel Cypren vermuthen zu dürfen, auf welcher sie schon seit dem Mittelalter bei Jeri unweit Nikosia zur Ausfuhr ihrer Früchte angebaut wird. Immerhin mögen auch Araber die Verbreitung dieser Bittergurke gefördert haben. Im 3. Jahrhundert nach Chr. finden wir sie in der mesopotanischen Landwirthschaft und zur Zeit der arabischen Herrschaft in Spanien. Gegen Ende des 10. bis 12. Jahrhunderts nennen sie arabische Schriftsteller über Landwirthschaft als Culturpflanze. In Europa gedeiht sie nur noch in den genannten südlichsten Strichen. Südwärts findet sich dagegen die Bittergurke wieder nach Grisebach auf dem Cap Verdischen Inseln und nach Miquel auf den Sundainseln.

Die in der grossen südafrikanischen Wüste Kalaheri vorkommende Bittergurke scheint dagegen die *Citrullus amarus* s. *caffer* Schrader zu betreffen, welche jedoch auch als Spielart von *Citrullus vulgaris* (Wassermelone) angesehen wird und sich zu dieser ungefähr so zu verhalten scheint, wie die bittere und süsse Mandel. — Zum Schluss führt Flückiger dann noch einen Satz von Grisebach aus dessem Werke „die Vegetation der Erde II, 97“ über das Vorkommen der *Citrullus Colocynthis* an:

„Die Häufigkeit dieser am Boden kriechenden Cucurbitacee und ihre weite wahrscheinlich durch Vögel geförderte Verbreitung ist ein ausgezeichnetes Beispiel von der Herrschaft des Lebens auch in der Wüste, wie mit so wenig Feuchtigkeit und während einer so kurzen Zeit des Wachstums doch eine saftige Frucht von der Grösse einer Orange gebildet und mit eigenthümlichen Stoffe ausgestattet wird.“

*Gebrauch als Nahrungsmittel*. Wie Flückiger aus authentischen Quellen nachweist, wird das bekanntlich so bitter schmeckende Fruchtmarm ohne Nachtheil nicht allein in Adschmir von

Büffeln, sondern auch in der Wüste Sahara von Straussen gefressen und eben dadurch ohne Zweifel die Verbreitung der Bittergurke nach allen Punkten des unwirthlichen Gebietes kräftig gefördert, wo dieses so genügsame Gewächs nur gedeihen will, so wie auch durch sie eine Abwechslung in die Einförmigkeit der Wüste gebracht. Für Menschen fällt natürlich der Genuss des Fruchtmarks als Nahrungsmittel wegen der grossen Bitterkeit von selbst weg, aber diese Bitterkeit besitzen die Samen im weit geringeren Grade, und daher sind sie es, welche nach den Angaben von Lyon, Duveyrier und Nachtigal ein wichtiges Nahrungsmittel für die Nordafrikaner etc. ausmachen, und theilt Flückiger aus des Letzteren Nachrichten speciell mit, wie die Tibbus im östlichen Theile der Wüste Sahara die Samen durch verschiedene Behandlungen ganz zu entbittern verstehen, dieselben dann trocknen, zerreiben, mit gepulverten trocknen Datteln mischen und nun, besonders auf Reisen, geniessen.

*Beschreibung.* Diese widmet Flückiger weniger den genügend bekannten Früchten, als vielmehr den weniger genau characterisirten Samen in denselben. Die Coloquint-Früchte zeigen bekanntlich auf einen Querschnitt 6 Fächer, deren jedes einen, das Fruchtmark in vertikaler Richtung durchsetzenden Samenträger darbietet. Diese letzteren tragen an kurzen und weissen Nabelsträngen eine Menge von Samen, welche in der ganzen Frucht eine Anzahl von 200 bis 300 Stück erreichen.

Diese *Samen* sind nun bis 7 Millimeter lang, 5 Millimeter breit und 2 Millimeter dick, entweder flach oder etwas gewölbt, die Ränder derselben abgerundet und glatt. Das eine Ende des Samens läuft in eine kurze sanfte Spitze aus, das andere ist breit gerundet, so dass der Umriss des auf der Seitenfläche liegenden Samens eiförmig erscheint. Durchschnittlich wiegt 1 Same 45 Milligrammen. Die Oberfläche des Samens schwankt zwischen einer braungelben und graubraunen beinahe etwas in Grün übergehenden Färbung. Weisse Samen in ein und derselben Frucht sind noch nicht zur Reife gelangte, wenigstens ist in denselben der Keim gewöhnlich verkümmert. Die Samenschale ist glatt und glänzend, und zeigt sie erst unter einer Loupe eine etwas körnige Beschaffenheit. Der Nabel bildet eine kurze, helle, dicht unter der Spitze am Rande des Samens eingelassene Linie; etwas länger und mehr vertieft sind 2 ungefähr 1 Millimeter lange Furchen, welche auf jeder Seitenfläche des Samens gegen die Spitze hin laufen.

Durch Druck oder weit besser durch Kochen mit Wasser lässt sich die sehr harte Samenschale längs des Randes von der Spitze an sprengen, jedoch nur bis gegen das breite Ende hin, wo der Zusammenhang der Schale fester ist. Der weisse weiche Kern füllt die Schale ganz aus und besteht aus 2 nicht gut trennbaren Cotyledonen, welche flach auf einander liegen und das wenig ausgebildete Würzelchen nach der Samenspitze hin nur wenig vortreten lassen. Das Samenhäutchen, welches die Kerne um-

schliesst, haftet fest an der Schale, und da letztere ungefähr  $\frac{1}{2}$  Millimeter dick ist, so beträgt ihr Gewicht durchschnittlich doppelt so viel wie das der Samenkerne. Auch von den äusserst bitteren Fruchtmarm möglichst sorgfältig gereinigte Samen schmecken doch immer noch stark bitter, und dieser bittere Geschmack kommt weit mehr der Schale als den davon eingeschlossenen Kernen zu, indem ein einzelner Kern nur milde ölig, aber mehrere zusammen deutlich bitter schmecken.

In kaltem Wasser werden die Samen nur wenig und ohne auffallende Quellung schlüpfrig, aber das abgegossene Wasser enthält dann doch eine erhebliche Menge von Schleim, der durch Bleizucker, aber nicht durch Eisenchlorid oder Borax, und nur unvollständig durch Alkohol gefällt wird. In das Wasser geht auch der Bitterstoff mit über, und wird dieser daraus mit Gerbsäure niedergeschlagen. Flückiger erklärt sich daher mit der Vorschrift der Pharmacopöen nicht einverstanden, nach welcher die Samen aus dem Mark der Früchte vor der Anwendung entfernt werden sollen. — Der Auszug der Samen mit Wasser reagirt schwach sauer, wird durch Eisenchlorid nur unerheblich gefärbt, durch Jod nicht verändert und durch Kalium-Quecksilberjodid nicht getrübt, in Folge dessen der Bitterstoff keine organische Base zu seyn scheint.

Unter einem *Mikroskop* erscheint die Samenschale von einer glashellen, etwa 10 Mikromillimeter dicken und ziemlich fest anhaftenden Cuticula bedeckt. Die Epidermis besteht aus einer Reihe radial gestellter Zellen, deren äussern Wände stark verdickt sind und hauptsächlich den in Wasser löslichen Schleim abgegeben haben, ohne dabei die bei vielen anderen Samen gewöhnliche Aufquellung darzubieten. Die nicht sehr weite Höhlung der Epidermiszellen enthält einen braunen körnigen Inhalt, der durch weingeistiges Eisenchlorid schwärzlich gefärbt wird. Die Epidermis erreicht kaum die Dicke von 50 Mikromillimeter, das übrige Gewebe der Schale ist ganz aus zierlich geschichteten Steinzellen gebaut. Diejenigen Schichten dieses Sclerenchym, welche dicht unter der Epidermis liegen, so wie diejenigen unter der Innenfläche der Schale sind klein im Verhältniss zu den grossen unregelmässigen Steinzellen, welche die Mittelschicht der Samenschale zusammensetzen. Dagegen zeichnen sich die Steinzellen, welche die ganze innere Wandung der Samenschale auskleiden, durch ihre ansehnliche Grösse und würfelige Gestalt sehr aus. Sie sind dicht gedrängt zu einer schon von dem unbewaffneten Auge erkennbaren dunkleren einzelligen Schicht zusammengefügt. Am Scheitel des Samens ist das sonst sehr feste Steinzellengewebe etwas lockerer; in den 4 schon erwähnten Furchen findet man sehr weite Zellen ohne festen Inhalt, deren ungefärbten derben und knorpeligen Wände in kochendem Wasser nicht auffallend verändert werden. Flückiger findet daher keine Veranlassung diese Zellen mit Berg als Schleimzellen zu bezeichnen. Jod färbt die Steinzellen gelb, aber nicht die Cuticula.

Die Cotyledonen zeigen in ihrem dünnwandigen Parenchym keine auffallende Verhältnisse. Der Zell-Inhalt besteht aus kleinen runden Körnchen, welche im polarisirten Lichte keine krystalloidische Structur darbieten. Aus einer Lösung von Carmin nehmen diese Körnchen den Farbstoff auf, durch Kaliumbiodid färben sich dieselben braun, durch salpetersaures Quecksilberoxydul roth und durch alkalisches Kupfertartrat violett, wonach sie für Proteinstoffe zu halten sind. Einige Reihen des Gewebes der inneren Fläche der Cotyledonen sind aus senkrecht zu dieser Berührungsfläche verlängerten ansehnlicheren Zellen gebaut; die oberflächliche Schicht dagegen besteht aus weit kleineren Zellen, welche als knorpelige, derbe und fest zusammenhängende Haut den ganzen Keim umschliessen. Diese innere Samenhaut namentlich erweist sich durch die starken Färbungen, welche ihr die vorhin genannten Reagentien ertheilen, als reich an Eiweiss. Aber selbst die sclerenchymatischen Schichten der Samenschale, wenigstens die inneren, scheinen in den Zellwänden noch etwas Eiweiss zu enthalten, indem sie durch Jod gelb und durch salpetersaures Quecksilberoxydul langsam roth werden.

Unter Glycerin zeigen feine Schnitte der Cotyledonen grosse Oeltropfen, und durch Wasser oder Kalilauge wird ein weit reichlicherer Austritt von Oel bewirkt. Ein Gehalt an Zucker konnte auf mikrochemischen Wege nicht erkannt werden, wohl aber dadurch, dass eine Abkochung mit Wasser, nachdem sie durch Bleizucker von Schleim befreit worden war, aus alkalischem Kupfertartrat allmählig etwas Kupferoxydul abschied. Der Zucker krystallisirte nicht. Abgesehen von diesem Zucker kommt für den Nahrungswerth der Coloquintensamen daher der Gehalt an fettem Oel und an Proteinstoffen in Betracht.

Von dem *fettem Oel* bekam Flückiger durch geeignetes Ausziehen mit Aether 16,34 Procent. Dieses Oel war schwach gelblich gefärbt, sehr dickflüssig, erstarrte nicht bei Winterkälte, schmeckte milde und nicht bitter, wurde durch Untersalpetersäure nicht fest, verdickte sich in dünnen Lagen an der Luft nur langsam, und gehört daher zu den langsam trocknenden Oelen.

Das *Eiweiss* kommt in den Samen in 2 Formen vor, zu einem kleinen Theil in der löslichen und grösstentheils in Gestalt der oben erwähnten mikroskopischen und in Wasser nicht löslichen Körnchen. Bei einer Elementar-Analyse der Samen bekam Flückiger daraus einen Gehalt von 0,95 Proc. Stickstoff, wonach er den Gehalt an Eiweiss darin zu 5,93 Proc. berechnet.

Lufttrockne Coloquinten verlieren bei  $+100^{\circ}$  durchschnittlich 7,17 Proc. Wasser, und liefern beim Einäschern 2,48 bis 2,7 Procent Asche, während bekanntlich das Fruchtmark der Früchte 11 Procent, also ungleich viel mehr Asche liefert.

#### Bixineae. Bixineen.

*Bixa orellana*. Bei seinen Apotheken-Revisionen ist Schrage (Archiv der Pharmac. CXIX, 22) ein Orlean vorgekommen, wel-

chen derselbe zu  $\frac{2}{3}$  aus Gummi und nur zu  $\frac{1}{3}$  aus dem in Alkohol löslichen Farbstoff bestehend fand. Dieser Orlean hatte eine weiche Consistenz und verlor durch Austrocknen auf einem Dampfbade 53,5 Proc. Wasser. Von den 46,5 Proc. des trocknen Orleans löste Wasser 17,5 Theile und Alkohol nur 13,1 Theile auf, welcher letztere ein in Wasser bis auf eine nur geringe Menge eines feinen Pulvers lösliches Gummi zurückliess.

## Crassulaceae. Crassulaceen.

*Sedum acre*. Diese bekanntlich pfefferartig scharf schmeckende und anscheinend noch nicht genauer untersuchte Crassulacee ist von Mylius (Archiv der Pharmacie CCI, 97) chemisch analysirt worden. Die Pflanze besitzt so derbe und undurchdringliche Cuticularschichten, dass sie nach dem Einsammeln nicht austrocknet, selbst in einem trocknen erwärmten Luftstrom, sondern munter fortvegetirt, und dass sie zum Trocknen erst in der zinnernen Blase eines Dampfapparats bei  $+100^{\circ}$  getödtet werden musste. Auch darauf trocknete sie langsam so weit aus, dass sie gepulvert werden konnte. Das dann erhaltene Pulver verlor durch Trocknen bei  $+110^{\circ}$  noch 6,25 Procent Wasser. Aus dem trocknen Pulver hat Mylius nun nach Procenten erhalten:

Rutin, saures Weichharz und äquivalente Mengen	
von Kalk, Talkerde und Kali . . . . .	12,40
Wachs (rein weiss erhalten) und Chlorophyll . . . . .	4,42
Im Aether lösliches Weichharz von saurer Natur . . . . .	2,20
Unkrystallisirbaren Zucker . . . . .	12,80
Pflanzenschleim, Gummi und äpfelsauren Kalk . . . . .	26,61
	3,95
Zellstoff und unlösliche Substanzen . . . . .	37,62

und eine *organische Base* in unbestimmter Menge, welche fest, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und der er noch keinen Namen gegeben hat.

Diese Base reagirt stark alkalisch, oxydirt sich leicht an der Luft, ist unzersetzt nicht flüchtig, schmeckt äusserst ekelhaft, beissend, und bringt im Schlunde ein lange anhaltendes Kratzen hervor. Sie löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und in Säuren. Die Salze derselben sind in Wasser sehr leicht löslich, und die mit Salzsäure und Salpetersäure konnten beim Verdunsten in einer Luftpumpe krystallisirt erhalten werden. Die Lösung des Salzsauren Salzes gibt mit Kalilauge, Ammoniakliquor und kohlensaurem Kali permanente Niederschläge, mit Gerbsäure einen weissen flockigen und mit Goldchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Quecksilberchlorid, Kaliumbijdod brachten die bekannten Reactionen auf organische Basen hervor, und Platinchlorid schied aus concentrirter Lösung ein gelbes Doppelsalz ab. Concentrirte Mineralsäuren brachten keine charakteristischen Färbungen hervor. Zu einer Analyse besass Mylius keine hinreichende Menge von Substanz,

aber den Gehalt an Stickstoff erkannte er darin beim Glühen mit Natron-Kalk.

Das *Rutin* bekam Mylius in gelben, bitterlich schmeckenden, mikroskopischen Nadeln, welche zum Theil zu Kugeln aggregirt waren, bei  $+190-195^{\circ}$  schmolzen, sich in Aether, Wasser und kaltem Alkohol schwer, aber in heissem Alkohol leicht lösten. Ammoniakliquor färbte die Lösung des Rutins gelb und Eisenchlorid grün. Beim starken Erhitzen entstand ein Sublimat von Quercetin und ein kohligter Rückstand. Bleizucker gab in der Lösung des Rutins einen schön citronengelben Niederschlag.

Bei einer Elementar-Analyse bekam Mylius Resultate, welche mit der von Zwenger & Dronke (Jahresb. für 1863 S. 5) für Rutin aufgestellten Formel =  $C^{50}H^{56}O^{30}$  gut übereinstimmen.

#### Myrtaceae. Myrtaceen.

*Myrtus Pimenta*. Das Oel des *Nelkenpfeffers* ist von Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 687) in einigen Beziehungen untersucht worden.

Das rohe Oel begann bei  $+197^{\circ}$  zu siedend, die Temperatur stieg dann aber allmähig auf  $+242^{\circ}$  und bei dieser Temperatur ging erst der grössere Theil davon über. Die zuerst erhaltene Portion löste sich nur theilweise in Kalilauge, die zweite weit grössere aber völlig. Diese Hauptmenge hatte ferner einen Siedepunkt von  $+243^{\circ}$ , ein specif. Gewicht von 1,0436 bei  $+12^{\circ}5$ , einen Refractions-Index  $n = 1,5281$ , und eine Dispersion  $= 0,416$ . Sie roch ferner wie die Eugensäure (Jahresb. für 1864 S. 96), löste sich leicht und völlig in Kalilauge und erzeugte mit dem Kali darin zwei Verbindungen, wovon die eine in krystallinischen Massen erhalten wurde. Gleichwie Oeser (in dem citirten Jahresberichte) folgert Gladstone aus diesen Verhältnissen, dass dieser mit dem hohen Siedepunkte ausgestattete Theil die schon früher von Ettling in Nelkenöl aufgestellte Eugensäure (Nelkensäure) betreffe.

*Eucalyptus globulus*. Die unmotivirten Angaben von Dr. Brunel, dass die Eucalyptusblätter ein eigenthümliches

*Eucalyptin* enthalten, und die von Aerzten auf Corsica, dass sie den salzigen Rückstand, welcher beim Verdunsten eines mit Schwefelsäure versetzten Alkohol-Auszugs aus der Rinde der bezeichneten Eucalyptusart hinterbleibe, mit Erfolg gegen Fieber anwenden, erschienen Rabuteau (Compt. rendus LXXV, 1032) unwahrscheinlich weil, wenn die Pflanze wirklich eine organische Base enthalte, dieselbe Cloëz (Jahresb. für 1870 S. 198) gewiss nicht entgangen seyn würde. Er hielt jedoch eine specielle Untersuchung der Blätter auf eine organische Base noch für nöthig, und hat dieselbe eine solche darin aber nicht erkennen lassen. Ein Eucalyptin existirt mithin nicht.



## Camelliaceae. Camelliaceen.

*Thea chinensis.* Zum Nachweis des *Theins* oder Caffeins im Thee empfiehlt Lieventhal in Astrachan (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 369), den gepulverten Thee mit der dreifachen Menge Chloroform einige Minuten lang in einem Kölbchen zu kochen, in dessen Mündung mittelst eines Korks ein langes Glasrohr eingesteckt worden ist, worin sich verflüchtigendes Chloroform verdichten und wieder zurückfliessen kann. Dann wird der Chloroform-Auszug abfiltrirt, das Theepulver mit Chloroform deplacierend nachgewaschen, das Filtrat destillirend völlig von Chloroform befreit und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen filtrirt und verdunsten gelassen, wobei das Thein schon so rein anschießt, um durch Reactionen constatirt werden zu können, selbst bei Anwendung von nur 20 Gran Theepulver.

Dass in dieser Weise das Thein auch einfach und den Thee völlig erschöpfend practisch dargestellt werden kann, zeigt Lieventhal dadurch, dass er einen völlig von Thein befreiten Thee mit einer kleinen Menge von reinem Thein vermischte, dann in obiger Art behandelte, und das zugesetzte Thein völlig wieder bekam.

Auf Veranlassung von Vogel hat ferner Kraus (Buchn. N. Repert. XXI, 327) einen *schwarzen Thee*, welcher beim Verbrennen und Einäschern 6,6 Proc. einer weissen Asche (nach „Jahresb. für 1852 S. 76 und für 1871 S. 128“ etwas reichlich) lieferte, auf dem Gehalt an *Stickstoff* sowohl derjenigen Bestandtheile, welche beim infundirenden Ausziehen mit siedendem Wasser im Rückstande verbleiben, als auch derer, welche in den Aufguss übergehen und daher dem Thee-Trinker zu Gute kommen, genau untersucht.

Kraus übergoss 1 Theil dieses Thee's mit 135 Theilen siedendem Wasser, liess  $\frac{1}{4}$  Stunde lang stehen, und fand dann, dass der abgeklärte Auszug beim Verdunsten bis zur Trockne einen Extractrückstand lieferte, welcher für den Thee 23,5 Proc. betrug, woraus folgt, dass derselbe 76,5 Procent durch Wasser unter den genannten Umständen nicht ausziehbarer Bestandtheile enthält.

Das bei  $+100^{\circ}$  ausgetrocknete Extract wies bei der Elementar-Analyse einen Gehalt an Stickstoff von 2,8 Procent aus, die ausgezogenen und dann bei  $+100^{\circ}$  wieder getrockneten Blätter dagegen einen Stickstoffgehalt von 3,58 Procent. Von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Thee's bleibt mithin erheblich mehr im Rückstande, als mit dem Aufguss verzehrt wird, und erwägt man dabei, dass gewöhnlich 1 gehäufte Theelöffel voll Thee, durchschnittlich 2 Grammen im Gewicht, zur Bereitung von 2 Tassen Thee-Aufguss verwandt wird, und dass dadurch etwa nur 0,014 Grammen Stickstoff in den Organismus gelangen, so erkennt man leicht, dass der Genuss des Thee's keine bemerkenswerthe Nährstoffe im Gefolge haben kann, worüber bisher einander widersprechende Annahmen und Angaben vorlagen.

Aus dem erheblichen Stickstoffgehalt im Thee-Rückstande glaubt Kraus vorzugsweise die bekannte und für sehr nützlich gehaltene Anwendung desselben als Dünger für Blumen erklären zu können.

Nach Medhurst in Shanghai (Chemisches Centralblatt 3. F. III, 270) scheint doch wirklich eine Verfälschung des Thees mit Weidenblättern in China ausgeübt zu werden. Nach ihm wird die Einsammlung und Zubereitung der Weidenblätter dazu in den Dörfern auf der Hong-keu-Seite des Soo-chow-Creek ganz offen betrieben, und hat sich dadurch für die Einwohner bereits ein ziemlich bedeutendes Geschäft entwickelt. Sie sammeln von den an den zahlreichen Buchten wachsenden Weiden die jungen Blätter im April und Mai, schütten sie auf den Dreschtmassen ihrer Gehöfte in Haufen zusammen, lassen ihnen unter dem Einfluss der Sonne eine Art Gährung durchmachen, sortiren sie nun nach ihrer Grösse (ähnlich wie bei echten Theeblättern) und rösten sie in gewöhnlichen Theeöfen, worauf sie den echten Theeblättern sehr ähnlich sind. So vorbereitet bringen sie diese Blätter nach Shanghai, wo man sie zu 10 bis 20 Procent dem echten Thee beimischt. Die ärmeren Einwohner von Shanghai haben schon längere Zeit so zubereitete Weidenblätter anstatt des echten Thees consumirt, seit 10 Jahren mischt man sie aber auch unter dem echten Thee für den Handel, und zwar von Jahr zu Jahr in immer grösserer Menge, und man schätzt die Menge der für diesen Zweck im letzten Jahre (1869 oder 1870?) präparirten Weidenblätter auf etwa 400000 Pfund (!). Medhurst ist der Meinung dass, wenn die Weidenblätter auch für die Gesundheit nicht nachtheilig seyen, die Behörden doch dafür sorgen sollten, dass ein damit verfälschter Thee nicht als echter Thee in den Handel gelange. — Wegen des so herben und bitteren Geschmacks der Weidenblätter sollte man ihre Beimischung bis zu dem erwähnten Grade kaum erwarten, und haben wir es zu bedauern, dass Medhurst nicht auch die Weidenart angegeben oder besser deren Blätter botanisch beschrieben hat, um sie ausser durch ihren Geschmack auch noch sicherer durch ihre Form von echten Theeblättern erkennen zu können.

#### Büttneriaceae. Büttneriaceen.

*Theobroma Cacao*. Die Cultur des *Cacaobaums* in Nicaragua ist von Levy (Bullet. de la Soc. botanique de France T. XVIII) ausführlich beschrieben worden. Ob dieselbe nun die angeführte oder eine andere *Theobroma*-Art betrifft, ist nicht angeführt worden. Sie kommt nur selten wild in Nicaragua vor, und wiewohl der Baum dort vortrefflich gedeiht, so ist sein Anbau doch fast nur auf die eigne Consumption beschränkt, und was von den erzielten sehr geschätzten Samen etwa ausgeführt wird, nimmt seinen Weg nicht oder nur selten nach Europa, sondern nach den benachbarten centralamerikanischen Freistaaten, wo man die Cul-

tur des Baumes aufgegeben hat. Dass die Cultur desselben überhaupt keine lockende ist, und stellenweise durch lukrativere Beschäftigungen auch wieder aufgegeben werden kann, ist aus dem Umstande leicht erklärlich, dass ein Baum erst vom 8. Jahre an bis zum 30. Jahre alljährlich höchstens 2 Pfund Cacaobohnen liefert, womit deren Preis im Handel in keinen Verhältniss steht. Das Weitere muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

#### Malvaceae. Malvaceen.

*Gossypium herbaceum*. Die Wurzel dieser Baumwollenstaude ist in Amerika schon lange als ein Mittel bekannt gewesen, welches ähnliche Wirkungen besitzt, wie das Mutterkorn, und soll sie bei kreisenden Frauen selbst stärker und sicherer wirken, wie dasselbe. Aerzte wenden davon ein sogenanntes *Fluid-Extract* an, und hatte man bemerkt, dass sich darin beim Aufbewahren sehr bald nach der Herstellung ein rothgefärbter Absatz erzeugt. Um die Natur dieses Absatzes und anderer eigenthümlicher Bestandtheile der Wurzel kennen zu lernen, hat Wayne (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 289) die folgenden Versuche angestellt:

Er zog 1 Pfund der zerstoßenen Wurzelrinde deplacirend mit 76procentigem Alkohol aus und destillirte von dem klaren hell bernsteinfarbigen Auszuge den Alkohol ab, wobei eine dunkelrothe Extractflüssigkeit zurückblieb, in der sich eine dunkelrothe harzige Masse abgeschieden hatte. Diese Masse wurde herausgenommen, gröblich zerkleinert, mit Wasser vollkommen ausgewaschen, dann zu einem feinen Pulver zerrieben, und sie wog nun 210 Grains.

Die so auffallend von dem ursprünglichen und hell bernsteinfarbigen Auszuge verschiedene dunkelrothe Farbe sowohl dieser harzigen Masse als auch der davon abgeschiedenen Flüssigkeit sucht sich Wayne dadurch zu erklären, dass das Färbende erst bei der Abdestillation des Alkohols aus einem anderen primitiven Bestandtheil durch Zersetzung desselben entstanden sey.

Das Pulver der harzigen Masse sah der pulverisirten Cochenille ähnlich aus, war in Alkohol, Chloroform, Aether und Ammoniakliquor unlöslich, aber mit dunkler Purpurfarbe in kaustischem Kali und Natron auflöslich und daraus durch Säuren unverändert wieder fällbar. Ebenso gab die Lösung in Kali oder Natron mit den Lösungen von Metallsalzen charakteristische gefärbte Niederschläge, wegen welcher und wegen der Eigenschaft, sich nicht in Alkohol, Aether und Chloroform, aber in den Alkalien zu lösen, zählt Wayne den rothen harzigen Körper zu den organischen Säuren, und er hat ihm

*Gossypiumsäure* genannt. Der aus dem officinellen Fluid-Extract sich abscheidende Körper hat dieselben Eigenschaften, auch ist er die Ursache der der Tinctura Kino ähnlichen Farbe der von jenem Körper abgeschiedenen Extractflüssigkeit, und dass er darin theilweise aufgelöst geblieben, soll durch andere darin vorkommende und schwer davon abscheidbare Bestandtheile be-

dingt werden. Diese rothe *Extractflüssigkeit* gab mit Quecksilberchlorid einen *rothen*, mit salpetersaurem Silberoxyd und Bleizucker einen *purpurrothen* und mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen *purpurschwarzen* Niederschlag, gebildet von der Gossypiumsäure.

Wurde die *Extractflüssigkeit* mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und wieder filtrirt, so war das Filtrat nur noch blassgelb gefärbt und hinterliess beim Verdunsten ein hellgelbes Extract, was sich wieder in Wasser löste und damit eine Flüssigkeit gab, worin dann Kalium-Quecksilberjodid keine organische Base anzeigte, während sie aus der Trommer'schen alkalischen Kupferlösung reichlich Kupferoxydul abschied und dadurch die Gegenwart von *Zucker* bekundete.

Als Wayne das trockne Extract mit Aether und mit Chloroform schüttelnd behandelte und dann diese Lösungsmittel verdunsten liess, gaben sie keinen eigenthümlichen krystallisirten Körper.

Endlich so entwickelte die gepulverte Wurzelrinde mit Kalilauge kein Propylamin.

Daraus folgert Wayne, dass die Wurzel von Gossypium, wenn sie auch dieselben Wirkungen wie Mutterkorn ausübe, doch in den Bestandtheilen bestimmt davon verschieden sey.

Endlich so ist Wayne der Ansicht, dass der primitive ungefärbte Körper, woraus in der angeführten Art die rothe Gossypiumsäure sich erzeuge, in allen Theilen der Pflanze vorkomme, namentlich auch in den Blüthen, Samen etc. Daraus sucht er zu erklären, dass das fette Oel aus dem Samen so dunkel (Jahresb. für 1871 S. 131) gefärbt ist, und dass die Presskuchen als Abortivmitteln gebraucht würden. Durch Versuche wünscht er aber noch die Frage zu entscheiden: ist der primitive ungefärbte Körper oder die daraus entstehende Gossypiumsäure das therapeutisch Wirksame?

#### Ampelideae. Ampelideen.

*Ampelopsis hederacea* Michx (Hedera quinquefolia L.) der sehr saure Saft in den Blättern dieses nordamerikanischen, bei uns zu Lauben etc. gezogenen und „Wilder Wein“ genannten Kletterstrauchs ist von v. Gorup-Besanez (Buchn. N. Repert. XXI, 109) chemisch untersucht worden mit Resultaten, in Folge welcher dieser Strauch und der in derselben Familie ihm nahestehende Weinstock in den Bestandtheilen eine Uebereinstimmung darbieten, welche ihrer botanischen Verwandtschaft vollkommen entspricht, selbst in Rücksicht auf ihre unorganischen Bestandtheile, in so fern die Asche von beiden, vorzugsweise Kali und Kalk enthält, aber ziemlich arm an Phosphorsäure ist.

Beide Klettersträucher enthalten Weinsäure, Weinstein, weinsauren Kalk, Gummi, Zucker und *Glycolsäure*, welche letztere jetzt von v. Gorup-Besanez in der *Ampelopsis* gefunden wurde,

nachdem Erlenmeyer (Jahresb. für 1866 S. 320) dieselbe bereits für den Weinstock nachgewiesen hatte.

Daneben hat v. Gorup-Besanez in der *Ampelopsis hederaea* merkwürdiger Weise auch

*Brenzcatechin* (Brenzcatechusäure — Jahresb. für 1866 S. 39, 334) nachgewiesen, und ist er der Ansicht, dass er diesen Körper zum ersten Male in einer *lebenden* Pflanze aufgefunden habe, indem er zwar von Eissfeldt (Jahresber. für 1854 S. 65) im Kino von *Pterocarpus Marsupium* entdeckt worden sey, aber ohne einen sicheren Nachweis, dass sie von dem genannten Baum während seiner Vegetation natürlich erzeugt worden war, weil die Gewinnung des Kino's aus demselben noch keineswegs als aufgeklärt betrachtet werden könne. Eissfeldt hat sie übrigens auch selbst nicht für ein natürliches Erzeugniss angesehen, sondern vielmehr als ein Product von der natürlichen Gerbsäure durch höhere Temperatur bei der Gewinnung des Kino's aus dem *Pterocarpus Marsupium* angenommen.

Flückiger (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin V, 1) sucht dagegen nachzuweisen, dass wir das Brenzcatechin nicht bloss in dem officinellen Kino, sondern auch in anderen „Kino“ genannten Drogen als einen von den sie betreffenden Bäumen *natürlich* erzeugten Körper anzusehen wohl schon berechtigt wären.

Zunächst macht er für seine Ansicht den Umstand geltend, dass in Betreff der Gewinnung der Kinosorten in literis überall nur von einem Einkochen oder freiwilligen Eintrocknen des aus den verwundeten Bäumen hervorfließenden Safts die Rede sey und dass schon dadurch jede künstliche Erzeugung des Brenzcatechins ausgeschlossen werde, weil selbst bei dem Einkochen die Temperatur dazu nicht hinreichend steige. Dann fügt Flückiger hinzu, dass er sowohl in dem ursprünglich officinellen Kino von *Pterocarpus erinaceus* und in dem gegenwärtig dafür eingeführten Kino von *Pterocarpus Marsupium*, als auch in dem bengalischen Kino von *Butea frondosa* das Brenzcatechin gefunden hätte, und dass auch Wiesner (Jahresb. für 1871 S. 125) in 16 Varietäten des Kino's von *Eucalyptus*-Arten neben Kinogerbsäure auch kleine Mengen von dem Brenzcatechin erkannt habe.

Flückiger glaubt daher folgern zu dürfen, dass das Brenzcatechin bereits wohl schon als ein natürliches Product von Pflanzen angesehen werden könne, welche den Familien der Ampelideen, Papilionaceen und Myrtaceen angehören.

Hiergegen könnte wohl nur bemerkt werden, dass die Ausländer bei dem Einkochen vielleicht nicht so sorgfältig verfahren, wie wir bei den Extracten, und dass demnach auch bei uns durch Ueberhitzung brenzlich gewordene Extracte angetroffen worden sind. Dieser Einwurf fällt aber schon dadurch weg, dass Flückiger das Brenzcatechin auch in dem afrikanischen Kino von *Pterocarpus erinaceus* gefunden hat, welches wenigstens wohl ganz sicher nicht durch Einkochen des Saftes davon gewonnen worden ist.

Sind nun Flückiger's Nachweisungen richtig, so kann v. Gorup-Besanez nicht als der erste angesehen werden, der das Brenzcatechin in lebenden Pflanzen entdeckt hat.

v. Gorup-Besanez (Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin V, 47) glaubt von Flückiger missverstanden zu sein, und sucht er sich darüber zu rechtfertigen. Da es sich hierbei nur um die Auffassung des Sinnes der Worte und nicht um neue Thatsachen handelt, so weise ich darauf hin.

#### Aquifoliaceae. Aquifoliaceen.

*Ilex Cassine* Willd. J. Dahoon (Walt). Ueber diese Ilex-Art und die von Amerikanern *Yaupon* genannten Blätter derselben und deren Gebrauch hat Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 195) verschiedene Mittheilungen gemacht, denen H. M. Smith (das. S. 216) eine chemische Analyse anschliesst.

Sie ist ein immer grüner 10 bis 15 Fuss hoher Strauch, der an der Küste von Florida bis Nordcarolina wächst. Die abwechselnden Blätter desselben sind lederartig, kurz gestielt, etwa 1 Zoll lang, glatt und auf der Oberseite glänzend, rundlich-oval bis lanzettförmig, schwach ausgerandet, gekerbt, mit einem kleinen Dorn nahe an der Basis der Kerbungen versehen, schmecken milde adstringirend, theeartig und schwach bitterlich. Man verwendet sie als Thee und schätzt sie als ein kräftiges Diureticum etc. Ein Gemisch dieser Blätter mit denen von *Ilex vomitoria* bildet nach Smith die *Cassena* der rothen Indianer und wird zur Zubereitung des berühmten berauschenden „Black Drink“ genannten Getränks verwandt, welches nur Männer bei feierlichen Gelegenheiten geniessen dürfen. Die Blätter der *Ilex Cassine* enthalten nach Smith in Procenten:

Flüchtiges Oel	0,011	Braunen Farbstoff	4,844
Caffein	0,122	Gummi, Pektin etc.	8,244
Harz	3,404	Extractive Materie	10,149
Wachs und Theer	0,466	Stärke, Pektose etc.	15,277
Gerbsäure	2,409	Stickstoffhaltige Materie	8,138
Chlorophyll	2,491	Zellstoff	34,854
Feuchtigkeit	7,595	Mineralkörper	3,935

Das *flüchtige Oel* besitzt einen sehr angenehmen theeähnlichen Geruch. Der Gehalt an *Caffein* ist nahe eben so gross, als ihn Stenhouse in Paraguay-Thee (*Ilex paraguayensis*) fand, aber weit geringer als im gewöhnlichen Thee.

#### Euphorbiaceae. Euphorbiaceen

*Mallotus philippinensis*. Nachdem Kemper (Archiv der Pharmacie CCL, 118) verschiedene Proben von der *Kamala* nach einander bezogen und daraus früher nur 8,7, in letzterer Zeit aber 20,7, 26,5, 50 und selbst 54,4 Proc. Asche bekommen hatte, welche bekanntlich in so weit, als sie nach Anderson 3,84 Procent

übersteigt, aus beigemischten erdigen Stoffen (Sand, Eisenoxyd etc.) besteht, versuchte Kemper, diese Beimischungen durch Schlämmen daraus zu entfernen. Er wandte dazu den Schlammapparat von Schöne (Zeitschrift für analyt. Chemie VII, 28) an, bei dem das Piazometer (wie Perkins die Vorrichtung zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit tropfbarer Flüssigkeiten nennt) durch ein einfach gebogenes Glasrohr ersetzt war. Der Wasserzufluss wurde so regulirt, dass das erste Liter in 15, das zweite in 10 und das dritte in 5 Minuten abfloss. Aber Kemper erzielte dadurch kein erwartetes Resultat; der Aschengehalt war bei den Sorten, die ihn zu 20,7 und 26,5 Proc. ergeben hatten, nur auf 15 und 16 Proc. verringert, und ähnlich war das Resultat auch bei den anderen Proben, woraus Kemper den Schluss zieht, dass das beigemischte Unorganische nicht bloss aus specifisch schweren (Sand), sondern auch aus specifisch leichteren (Thon) und daher mit abschlämmbaren Substanzen bestehe.

Ob die beigemischten Substanzen zufällig bei dem Einsammeln der Kamala hineingekommen oder absichtlich zur Verfälschung zugesetzt worden sind, wagt Kemper nicht zu entscheiden, aber da nun einmal eine Reinigung durch Absieben und Abschlämmen eigentlich nichts nützt, so empfiehlt er den von Ref. schon früher gemachten Vorschlag zu berücksichtigen, nämlich die Kamala mit Alkohol auszuziehen, den filtrirten Auszug zu verdunsten und den Rückstand auf Brauchbarkeit und Dosis zu prüfen. In der Voraussetzung, dass die beigemengten erdigen Körper die Wirkung der wahren in der Drogue vorkommenden Kamala nicht hindern, hat Ref. auch noch einen andern Vorschlag überall, wo er sie stark verfälscht vorfand, gemacht, nämlich den Aschengehalt in jeder angekauften Portion zu bestimmen, denselben auf Procente zu berechnen, davon 3,84 Proc., welche die echte Kamala natürlich enthält und liefert, abzuziehen, und dann von der Kamala relativ so viel mehr zu dispensiren, als die fremden erdigen Beimischungen betragen.

Gegen das Schlämmen könnte man auch wohl selbst dann, wenn es glücken sollte, noch einwenden, dass das viele Wasser aus der Kamala vielleicht wesentliche Bestandtheile ausziehe und also entferne, so dass dieses vor Anwendung des Schlämmens noch erst constatirt werden müsste.

Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 267) bespricht die Anforderungen, welche die neue Pharmacopoea helvetica und die neue Pharmacopoea germanica an die Zulässigkeit der *Kamala* in Apotheken stellt, und sagt:

„Bei Kamala schreibt die Ph. germanica vor, sie sollte frei von Asche seyn, und die Ph. helvetica will nur 6 Procent Aschebestandtheile dulden.“

Diese Angabe stimmt mit dem Text der Ph. helvetica völlig überein, dagegen mit dem der Ph. germanica nach Ansicht des Ref. gewiss nicht, denn die Worte „ab arena libera“ drücken doch wohl nur eine Abwesenheit von Sand und nicht Asche aus, und



dass eine Kamala nicht existirt, welche beim Verbrennen *keine* Asche zurücklässt, sollten die Herausgeber der Pharmacopoe doch wohl gewusst haben.

Eine andere Frage dabei ist aber die, woher man in den Besitz einer völlig sandfreien und sonst unverfälschten Kamala gelangen kann. Da die reine Kamala nach Flückiger nur 1 bis 2 Procent wirkliche Asche liefert, so gestattet also die Ph. helvetica einen additionellen Gehalt von mindestens 4 Procent Sand, Thon, Eisenoxyd etc., mag er nun unabsichtlich bei der Gewinnung oder gewinnsüchtig zugesetzt worden sein, während die Ph. germanica einen solchen additionellen Gehalt gar nicht dulden zu wollen scheint, und dürfte es gewiss besser gewesen seyn, wenn sie, wie die Ph. helvetica, die Menge von Asche festgestellt hätte, welche die Kamala beim Verbrennen hinterlassen darf, da die erdigen Beimischungen ja nicht immer Sand sind und, wenn sie dieses nicht sind, durch die Forderung nicht getroffen werden, was doch auch wohl nur in der Absicht liegen konnte.

Flückiger ist nun der Ansicht, dass sich alle Gesetzbücher wenigstens der Forderung in der Ph. helvetica anschliessen sollten, indem es durch allseitige Zurückweisungen einer jeden schlechteren Waare doch wohl einmal zu erreichen seyn dürfte, dass reine und unverfälschte Kamala in dem Handel komme, und dass man, so lange eine solche nicht zu Gebote stehe, aus einer Kamala, welche 20 bis 60 Procent Asche liefere, nachdem sie sich bei der mikroskopischen Untersuchung (Jahresb. für 1864 S. 99) sonst als echt erwiesen habe, das Wirksame mit Weingeist ausziehen und den Verdunstungsrückstand medicinisch anwenden möge. Was der Alkohol auszieht, ist übrigens nach Flückiger ein Harz, aber kein Balsam, wie die Ph. germanica angibt.

*Aleurites laccifera*. Der aus einer Lösung des *Schelllacks* in Alkohol durch eine gewisse Menge von Wasser sich zuerst ausscheidende weisse käsigte Körper ist nicht eine Wachsart, wofür man ihn bisher gehalten hat, sondern nach Graeger eine starre fette Säure. (Vergl. weiter unten den Artikel „Pariser Lack“ unter den pharmaceutischen Miscellen.)

#### Simarubeae. Simarubeen.

*Samadera indica*. Ueber diese auf Ceylon einheimische Simarubee macht Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 541) folgende Mittheilungen:

Der Baum wird 30 bis 35 Fuss hoch, trägt abwechselnd sehr lange oblong-elliptische Blätter. Der Kelch 5theilig, die Kelchtheile aussen mit einer Glandel besetzt; die fünf Blumenblätter sind länger als der Kelch; die Blütenstiele länger als die Blätter, hängend und in den Blattachseln oder an den Enden der Zweige kleine Dolden entwickelnd. Die Blüten sind weiss, und die Früchte sind Steinfrüchte etwas kantiger mit einem dicken Peri-

carpium. Der Baum kommt reichlich auch in Travancore vor und wird durch Samen fortgepflanzt.

Die Beschreibung der Rinde von Cooke kann Ref. weglassen, da wir eine genauere von Berg und eine von Vogl (Jahresb. für 1865 S. 69 und für 1871 S. 136) besitzen, und möge dabei nur bemerkt werden, dass Cooke die Rinde bitterer schmeckend fand, als irgend eine andere ihm bekannte Substanz.

De Vry (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 644) hatte schon 1863 während seines Aufenthalts auf Java eine Gelegenheit, die Samenkerne aus den Früchten dieses Baumes zu acquiriren und auf den Gehalt an

*Samaderin* zu untersuchen, deren Resultate er erst jetzt durch Cooke's Abhandlung veranlasst mittheilt.

Es ist ihm damals nicht gelungen, das *Samaderin* von der Beschaffenheit daraus zu isoliren, wie es Rost van Tonningen (Jahresb. für 1858 S. 75) aufgestellt und beschrieben hat, und ist er daher der Ansicht, dass R. v. Tonningen ein vielleicht mit dem eigentlichen Bitterstoff imprägnirtes krystallisirtes Kalksalz in Händen gehabt haben könne.

Durch Auspressen der gepulverten Samenkerne bekam De Vry daraus 32,8 Proc. eines hellgelben, bitter schmeckenden, nicht trocknenden fetten Oels von 0,9175 spec. Gewicht, welches nach einer Untersuchung von Dr. A. C. Oudemans eine Lösung von 16 Proc. Stearin und Palmitin in 84 Proc. Elain ist.

Nach vielen vergeblichen Versuchen glückte es De Vry endlich einen anderen amorphen und ebenfalls *Samaderin* genannten Bitterstoff daraus zu erzielen und zwar auf folgende Weise:

Aus dem von fettem Oel befreiten Presskuchen bereitete er ein Alkoholextract, behandelte dasselbe so oft wiederholt mit Wasser, bis dieses davon nicht mehr bitter schmeckend wurde, vereinigte die höchst bitter schmeckenden Auszüge, schüttelte die filtrirte Flüssigkeit mit einer grossen Menge von reiner Thierkohle, bis sie nicht mehr bitter, sondern von vielem Zucker nur noch süß schmeckte, der Bitterstoff sich mithin daraus völlig auf die Thierkohle niedergeschlagen hatte. Diese Kohle wurde nun abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol in der Wärme ausgezogen. Die abfiltrirte Alkohollösung war nun blassgelb, höchst bitter schmeckend und liess beim Verdunsten einen schwach gefärbten ausserordentlich bitter schmeckenden amorphen Rückstand, welchen De Vry als das eigentliche *Samaderin* betrachtet, zumal er die von R. v. Tonningen angegebene charakteristische Reaction mit Schwefelsäure gibt. Dieses *Samaderin* ist in Wasser und Alkohol nicht löslich, und es scheint ein Glucosid zu seyn, was De Vry wegen zu geringer Menge nicht prüfen konnte. Die Samenkerne enthalten davon weit mehr als die Rinde des Baumes, so dass man das *Samaderin*, wenn es je medicinische Anwendung finden sollte, am vortheilhaftesten aus den Kernen bereitet, zumal daraus gleichzeitig ein verschieden verwerthbares fettes Oel erhalten wird.

## Aurantieae. Aurantieen

*Citrus medica.* Zur Aufbewahrung der *Citronen* findet es Schmidt (Archiv der Pharmacie CCI, 526) zweckmässig, dieselben aus dem Papier, worin eingewickelt man sie gewöhnlich bekommt, herauszunehmen und auf eine Hürde von Holzleisten oder Flechtwerk von Birkenzweigen so neben einander zu legen, dass keine Frucht die andere berührt, und jede einzelne hinreichend mit Luft umgeben wird, die man in dem Aufbewahrungsraume (Keller etc.) sich so oft wie möglich erneuern lässt. Zeigen sich Schimmelflecke, so entfernt man dieselben so bald, als man sie daran bemerkt, weshalb man sie oft untersucht. (Vergl. Jahresb. für 1868 S. 275 und für 1870 S. 244.)

## Juglandae. Juglandeem.

*Juglans regia.* Ueber die von Vogel & Reischauer (Jahresber. für 1858 S. 76) in Aussicht gestellte genaue Untersuchung des damals aus der *grünen* Fruchtschale der Walnüsse erst in kleiner Menge durch Sublimation in Krystallen erhaltenen und

*Nucin* genannten Bestandtheils ist bis jetzt noch nichts bekannt geworden, aber dagegen hat nun Koller (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVI, 303) diesen Körper in den *getrockneten* Fruchtschalen gesucht und daraus nicht zu isoliren vermocht, so wie es ihm auch nicht gelang, in dem ätherischen Auszuge der Schalen durch salpetersaures Kupferoxyd die denselben characterisiren solgende schön rothe Färbung hervorzubringen, in Folge dessen er annehmen zu müssen glaubt, dass der fragliche Körper beim Trocknen der Schale ganz verändert werde und daher nach dem Trocknen in derselben nicht mehr existire. Wenn das Nucin also wirklich existirt, so wird man es nur aus der grünen Schale zu isoliren im Stande seyn.

*Juglans cinerea.* In der in Nordamerika medicinisch angewandten Rinde dieser Juglandee hat Thiebaud (American Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 253) gefunden

Bitteren Extractivstoff

Oeliges Fett (viel)

Juglanssäure

Eine in Nadeln krystallisirende Säure

Eine flüchtige Säure.

Eine Gerbsäure bemerkte er darin nicht, und die Asche der Rinde bestand grösstentheils aus Kalisalzen, mit wenig Natron, Kalk und Thonerde.

Die *flüchtige Säure* wurde nur durch eine Röthung des Laccuspapiers in dem Dampf und dem Destillat von einer Abkochung der Rinde mit Wasser erkannt.

Die in *Nadeln krystallisirende Säure* schied sich aus einer wässrigen Abkochung der Rinde durch Bleizucker ab, und wurde

dann aus dem Niederschlage mit Schwefelwasserstoff wieder freigemacht. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis gab das Filtrat beim Verdunsten ein harzähnliches Extract und wurde dieses in Alkohol gelöst und die Lösung kalt und ruhig gestellt, so erzeugten sich darin nadelförmige Krystalle, die aber so wenig betrug, dass sie nur durch ihre das Lackmus röthende Eigenschaft als eine Säure erkannt werden konnten.

Die *Juglanssäure* wurde erhalten, als Thiebaud die zerkleinerte Rinde mit Benzin extrahirte, den Auszug freiwillig verdunsten liess und den öligen Rückstand erwärmte, bis er nicht mehr an Gewicht verlor. In dem öligen Liquidum zeigte sich dann zuerst eine Säure in den nadelförmigen orangegelben Krystallen, von denen Alkohol noch mehr daraus auszog. Diese Säure stimmte in der Form mit der vorhergehenden durch Blei ausgefällt überein; sie verflüchtigte sich beim Erhitzen ohne Schmelzen, löste sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, färbte sich durch Ammoniakliquor roth und durch Kalilauge hell violett und dann roth.

Wurde aber die mit Alkohol behandelte ölige Fettmasse in Aether aufgelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen, so schossen daraus tafelförmige Krystalle von der Juglanssäure an. Diese Krystalle waren farblos, rötheten Lackmus, lösten sich nicht in Wasser, kaum etwas in Alkohol, aber leicht in Aether. Die Lösung in Aether wurde durch Kalilauge und Ammoniakliquor nicht gefärbt, auch nicht durch Chlorcalcium gefällt. Sie schmolzen beim Erhitzen zu einem dunkelrothen Liquidum, welches durch Aether wieder entfärbt wurde. Beim stärkeren Erhitzen verflüchtigten sie sich theilweise und im Uebrigen wurden sie verkohlt und die Kohle liess sich völlig verbrennen.

Thiebaud vergleicht diese Säure mit der Pikrinsalpetersäure und findet sie derselben in einigen Beziehungen ähnlich.

Diese Resultate erscheinen noch nicht recht klar, verdienen aber wohl, weiter verfolgt zu werden.

#### Caesalpineae. Cäsalpineen.

*Senna lenitiva*. Den im vorigen Jahresberichte S. 139 mitgetheilten Resultaten einer chemischen Untersuchung der *Sennablätter* von Bourgoin & Bouchut hat der Erstere allein (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XV, 25) noch weitere hinzugefügt, welche er bei einer genaueren Untersuchung des nach der früheren Methode von Lassaigne & Feneulle dargestellten

*Cathartins* erhalten hat. Wie voranzusehen befand er dasselbe als ein Gemenge von wenigstens 3 Körpern, welche er unter den Namen

Chrysophansäure

Glucose, rechts rotirende, und

Chrysophanin

aufführt und sehr ungenügend beschreibt, ohne Bezug auf seine früheren Angaben zu nehmen.

Die *Chrysophansäure* wird aus dem Cathartin von Lassaigue & Feneulle erhalten, wenn man dasselbe so oft wiederholt mit Aether extrahirt, als sich derselbe damit noch gelb färbt. Die vermischten und filtrirten Aetherauszüge geben dann beim Abdestilliren des Aethers die Chrysophansäure in ziemlich reinem Zustande als Rückstand.

Dieselbe ist in Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und mit prächtig rother Farbe auch in Lösungen von Alkalien.

Die Menge der so erhaltenen Chrysophansäure ist nur gering, theils weil es schwierig ist, sie mit dem Aether aus dem Cathartin zu extrahiren, weshalb ihre Entdeckung auch Lassaigue & Feneulle entging, und theils weil ihre Menge in den Sennesblättern nur unbedeutend ist, daher sie sich auch einigen Chemikern der Beobachtung entzog, nachdem sie bereits schon als Bestandtheil der Blätter aufgestellt worden war. Inzwischen kann man ihre Gegenwart in derselben leicht und deutlich durch die charakteristische rothe Farbe nachweisen, welche ein Auszug davon mit Wasser, der bekanntlich nur wenig gefärbt ist, durch einige Tropfen von Ammoniakliquor annimmt.

Die *Glucose* gibt sich zu erkennen, wenn man das mit Aether erschöpfte Cathartin in Wasser auflöst und mit der Lösung die Reactionen auf Traubenzucker anstellt. Dieselbe geht z. B. mit Bierhefe in Gährung und liefert durch diese Kohlensäure und Alkohol.

Das *Chrysophanin* wird erhalten, wenn man das Cathartin mit Aether möglichst von Chrysophansäure befreit, den Rückstand in Wasser löst und in der Lösung durch Gährung mittelst Bierhefe den Zucker zerstört. Da man es aber auf diese Weise nur schwierig rein erhält, so ist es zweckmässiger, die Lösung des mit Aether erschöpften Cathartins mit Bleiessig auszufällen und dasselbe aus dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff wieder frei zu machen. Inzwischen erhält man auch auf diese Weise nur einen Theil von dem Chrysophanin, welches überhaupt in den Sennesblättern vorkommt. Zweckmässiger ist es daher, das Chrysophanin direct aus den Sennesblättern in der Weise zu isoliren, dass man einen concentrirten Auszug aus wenigstens 2 Pfund derselben mit Wasser durch Alkohol vom Schleim befreit, nach Abfiltration desselben durch Bleizucker ausfällt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit, wieder filtrirt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdunstet, den Rückstand mit 90procentigem Alkohol ausfällt und dass dadurch sich abscheidende Chrysophanin so oft wiederholt in Wasser löst und durch Alkohol wieder abscheidet, bis die Alkoholflüssigkeit dabei farblos bleibt. Die so zuletzt durch den Alkohol ausgeschieden erhaltene Masse ist nun das reine Chrysophanin, welches nicht an der Luft, sondern im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden muss. Es ist dann ziemlich weiss und repräsentirt zugleich mit der Chrysophansäure das Färbende der Sennesblätter-Präparate. In ei-

ner späteren Arbeit will Bourgoin die Eigenschaften dieses Chrysophanins mittheilen.

Schliesslich bemerkt Bourgoin, dass das Cathartin von Lassaigne & Feneulle als ein selbstständiger Bestandtheil der Senneblättr nicht existire, und dass es von dem Körper, welchen Dragendorff und Kubly (Jahresb. für 1866 S. 148)

*Cathartinsäure* genannt hätten, keine Spur enthalte. — Was Bourgoin übrigens hier Chrysophanin nennt, scheint mit dem *Chrysophan* von Kubly (Jahresb. für 1867 S. 43 und für 1869 S. 42) in keiner Beziehung zu stehen.

Gegen die im vorigen Jahresberichte und hier wiederholt mitgetheilten Behauptungen von Bourgoin über die Bestandtheile der Senneblättr hat Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland X, 673) eine ernste Verwahrung erhoben, auf die ich hier, da sie keine neue Aufklärungen darbietet, nur hinweise.

*Bowdichia virgilioides*. Aus der *amerikanischen Alkornoque-rinde* hat Spigatis (Buchn. N. Repert. XX, 765) einen krystallinischen Körper erhalten, den er weiter zu studiren ankündigt. Einstweilen gibt er darüber an, dass ihm 30 Pfund der Rinde nur wenige Grammen davon geliefert hätten, dass er sich höchst indifferent verhalte und fast einen dem Cholesterin an die Seite zu stellenden Alkohol zu betreffen scheine. Er vermuthet, dass er mit dem *Alchornin* von Biltz identisch seyn werde. Nachher, wiewohl auch schon vor etwa 40 Jahren hat übrigens auch Frenzel einen in farblosen, seideglänzenden, sublimirbaren, neutral reagirenden und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösenden Nadeln krystallisirenden Körper erhalten.

*Aloexylon Agallochum*. Das flüchtige Oel aus dem *Aloeholz* (Lign Aloes) ist von Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 687 und 747) in einigen Beziehungen chemisch und optisch untersucht worden. Der Ursprung des Holzes ist jedoch nicht bestimmt angegeben worden, sondern es wird in einer angehängten Notiz nur hinzugefügt, dass das in der heil. Schrift erwähnte Aloeholz das Holz von der *Aquilaria Agallochum* im nördlichen Indien betreffe, der Baum des untersuchten Oels aber in Mexico wachse. Der Ursprung des Oels bleibt also noch fraglich.

Das rohe Oel hatte 0,8702 specif. Gewicht bei +18°, war farblos, roch sehr angenehm, destillirte grösstentheils bei +200°, aber es war nicht möglich, ein Oel von constantem Siedepunkte daraus zu erzielen. Der bei +200° siedende Theil davon hatte 0,864 specif. Gewicht, Refractions-Index  $n_D = 1,4601$ , Dispersion = 0,280, Rotation keine. Hieraus folgert Gladstone, dass das Oel mit dem Melissenöl (S. weiter unten in der Pharmacie den Artikel „*Oleum Melissa*“) eine gleiche Zusammensetzung =  $C^{10}H^{16}O$  besitze und also damit isomerisch sey.

*Caesalpinia Sappan*. Aus dem im Handel vorkommenden und aus dem Holz dieser Cäsalpinee gewonnenen Extract hat



Schrader (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin V, 572) einen interessanten Körper hervorgebracht und

*Sappanin* genannt, der aber nur ein Kunstproduct aus einem der natürlichen Bestandtheile des Extracts ist, und über den ich, da er als ein solches eigentlich nicht hierher gehört, nur Folgendes mittheilen werde.

Dasselbe erzeugt sich neben vielem Resorcin und Brenzcatechusäure, wenn man z. B. 2 Pfund des Extracts pulvert und in einer eisernen Pfanne mit 6 Pfund von dem festen kaustischen Natron der Fabriken und etwas Wasser so lange schmelzend erhält, bis das anfänglich starke Aufschäumen nachgelassen hat und eine herausgenommene Probe mit Wasser eine Lösung bildet, die sich mit Schwefelsäure übersättigt nur dunkel weingelb färbt. Ist diese Färbung rothbraun, so ist der Schmelzprocess noch als unvollendet anzusehen. Die richtig geschmolzene Masse wird dann in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aether-Auszüge geben dann beim Abdestilliren des Aethers einen bräunlichen syrupförmigen Rückstand, der sich nach mehrtägigem Stehen in einen Krystallbrei verwandelt hat. Die Krystalle sind das Sappanin und in der Mutterlauge befinden sich dann Resorcin und Brenzcatechusäure. Die völlige Ausrystallisirung erfordert eine Zeit von 8 Tagen. Alsdann verdünnt man mit kaltem Wasser, filtrirt und reinigt das auf dem Filtrum verbleibende Sappanin durch Umkrystallisirung mit siedendem Wasser, wobei es in flimmernden Blättchen daraus anschießt. Sind diese nicht recht weiss sondern röthlich, so hilft eine Behandlung der Lösung davon in Wasser mit Thierkohle nichts, wohl aber wenn man sie erhitzt und ein wenig Zink und Schwefelsäure zufügt und dann wieder krystallisiren lässt. Sie färben sich jedoch auch in verschlossenen Gefässen wieder etwas röthlich.

Das Sappanin ist ein neutraler, sehr indifferenter und daher nur wenige charakteristische Verbindungen eingehender Körper. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, aber nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die Lösung in Wasser wird durch Eisenchlorid kirschroth, durch unterchlorigsaure Alkalien grasgrün und durch Bromwasser braunroth gefärbt. Bleizucker bewirkt einen gelblich weissen Niederschlag. Die Lösung reducirt Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung und Kupfer aus einer Fehling'schen Kupferlösung.

Das Sappanin schmeckt nur sehr schwach adstringirend, schmilzt beim Erhitzen und wird dann verkohlt.

Bei der Elementar-Analyse wurde es nach der Formel  $C^{24}H^{20}O^8 + 4HO$  zusammengesetzt gefunden.

#### Papilionaceae. Papilionaceen.

*Pterocarpus Marsupium*. Im Jahresberichte für 1864 S. 65 ist mitgetheilt worden, dass Eisfeldt in dem *malabarischen Kino* eine kleine Menge von



*Brenzcatechusäure* (Brenzcatechin) gefunden habe, die er in dem Kino von *Butea frondosa* nicht erkennen konnte, und welche er nicht als einen natürlichen Bestandtheil des Safts der genannten *Pterocarpus*-Art, sondern als das Product von einem der Bestandtheile des Safts durch eine gewisse höhere Temperatur beim Verdunsten und Austrocknen betrachtete, zumal das malabarische Kino bei der trocknen Destillation eine ungleich grössere Menge davon lieferte und er durch dieselbe auch aus dem *Butea*-Kino eine erhebliche Menge von der Brenzcatechusäure bekam.

Dass aber die Brenzcatechusäure natürlich in Pflanzen gebildet vorkommen kann, erscheint jetzt von mehreren Seiten her als völlig erwiesen. Zunächst ist sie v. Gorup-Besanez (Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin IV, 905) aufgefunden worden, und glaubt derselbe die *natürliche* Erzeugung dieser Säure zum ersten Male sicher festgestellt zu haben, in so fern die Angaben von Eissfeldt noch nicht als eine sichere Gewähr dafür angesehen werden könnten.

Dann hat Wiesner (Jahresb. für 1871 S. 125) in allen *Eucalyptus*-Kinoarten kleine Mengen von Brenzcatechusäure nachgewiesen, und endlich hat Flückiger (Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin V, 1) dieselbe nach dem Verfahren von Eissfeldt nicht allein in dem malabarischen Kino, sondern auch in dem ursprünglichen Kino von *Pterocarpus erinaceus* und in mehreren Proben des Kino's von der *Butea frondosa* sicher constatirt.

Die Frage nun, ob die Catechugersäure in dem Saft der genannten Kino liefernden Bäume natürlich erzeugt vorkomme oder erst beim Eintrocknen desselben in hoher Temperatur gebildet werde, glaubt Flückiger dahin beantworten zu müssen, dass das erstere anzunehmen sey, indem alle Nachrichten über die Gewinnung der Kinosorten entweder nur von einem freiwilligen Austrocknen oder von einem Einkochen des Safts, aber niemals von einer so hohen Temperatur dabei redeten, dass auch eine zu ihrer Bildung hinreichende Art von trockner Destillation eingeleitet werden könnte (wogegen also wohl nur einzuwenden seyn dürfte, dass es da, wo ein Einkochen des Safts üblich ist, unbeabsichtigt auch mal eben so hergehen könnte, wie zuweilen bei unseren Extracten).

Die Art, wie Flückiger in seiner Abhandlung die Angaben von Gorup-Besanez darstellt, glaubt Letzterer (Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin V, 47) als so auf Missverständnissen beruhend ansehen zu müssen, dass er dagegen Reclamationen erhebt.

*Physo stigma venenosum*. Während eines etwa zwanzigjährigen Aufenthalts in Gaboon (Nieder-Guinea) hat Vincent (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XV, 109) ausser mehreren andern Arzneigegegenständen auch dieser Phaseolee eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Dieselbe wächst, wie wir schon wissen,

in Alt-Calabar, wo man die Drogue (Samen) *Eséré* nennt und von woher dieselbe zuerst von Englischen Missionärs nach Europa gesandt wurde. Inzwischen besteht ein Irrthum in der Annahme, dass sie nur hier an der Westküste von Afrika vorkomme, indem sie Dr. Méry bereits auch in den französischen Besitzungen von Gaboon, nicht weit von den Ufern der Flüsse „Como und Rhamboé“ constatirt hat. Imgleichen ist sie auch reichlich an den Gestaden des „Ogo-wai“ gefunden worden, und dürfte dieselbe, da sie einen feuchten Marschboden liebt, wahrscheinlich auch an allen Gestaden der Flüsse vorkommen, welche sich in den atlantischen Ocean ergiessen, nördlich von Alt-Calabar bis südlich zum Cap Lopez.

Diese Phaseolee ist ein üppiges, ausdauerndes und holziges Lianengewächs, welches eine Höhe von 12 bis 15 Meter erreicht, an den Bäumen sich rund um dieselben von Rechts nach Links windend hinaufklettert und diese Richtung von Rechts nach Links immer wieder herstellt, wenn es durch unüberwindliche Hindernisse an den Bäumen einmal davon abgelenkt worden ist.

Aus der dann hinzugefügten speciellen botanischen Beschreibung hebe ich hier nur hervor, dass die Früchte dieser Phaseolee 12 bis 15 Centimeter lange, platte, sehr dickklappige, aussen gestreifte und runzliche Hülsen sind, welche meist 2, seltener 3 Samen enthalten, deren Beschaffenheit und Bedeutung bereits hinreichend bekannt ist, und dass die giftigen Wirkungen dieser Samen weder die Blätter noch der Stamm der Pflanze besitzen sollen.

Die Gabonesen nennen diese Pflanze *n'Chogo* und die Fans oder Pawhins dagegen *d'Itounda*.

*Myrozyllum Pereirae*. In dem Petroleumäther hat Hager (Centralhalle XIII, 393) ein einfaches Mittel erkannt, um den schwarzen *Perubalsam* sehr rasch zu prüfen, wenn man nur erfahren will, ob er überhaupt verfälscht ist, aber gerade nicht wissen will, womit die Verfälschung stattgefunden hat.

Man bringt in eine Proberöhre 2 bis 3 Cubik-Centimeter des Perubalsams, fügt 6 bis 8 Cub.-Centim. Petroleumäther hinzu, verschliesst die Röhre mit einem Finger, schüttelt heftig durch einander und stellt die verschlossene Röhre aufrecht ruhig: war der Balsam unverfälscht, so theilt sich die Mischung sehr rasch in eine schwarzbraune Masse und in eine dünnflüssige Oberschicht, welche letztere dann bald von der ersteren so abgegossen werden kann, dass von dieser nichts mitfolgt, und es darauf einige Minuten dauert, ehe die dicke Masse auf dem Grunde der Röhre zusammen geflossen ist. Die abgegossene dünnflüssige Oberschicht erscheint völlig klar und meist farblos oder höchstens mit einem Stich ins Gelbliche.

Ist der Balsam dagegen mit irgend einem der bekannten Substanzen verfälscht, so zeigen sich die folgenden Abweichungen: 1) die Petroleumschicht ist stärker als gelblich und selbst braun gefärbt, oder sie ist 2) trübe und die ungelöste Masse sehr fließ-

send, so dass sie der Petroleumschicht beim Abgiessen in Tropfen mitfolgt und nach dem Abgiessen rasch auf dem Boden der Röhre zusammenfliesst, oder 3) es hängt sich diese Masse beim Durchschütteln mit dem Petroleumäther gar nicht an die Seitenwände der Röhre, sey es, dass sie dazu zu dünnflüssig oder anscheinend bröcklig ist. Diese Probe ist natürlich innerhalb 2 Minuten ausführbar. (Vergl. 45 dieses Berichts.)

In der October-Versammlung der Berliner Apotheker hat Riedel (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 612) die für unsere Praxis höchst wichtige Mittheilung gemacht, dass in Bremen eine *künstliche Bereitung* des Perubalsams betrieben werde, dass ihm in einem Briefe das Fabrik-Geheimniss zum Kauf angeboten sey, und dass das Fabrikat ein Gemisch von Tolubalsam und Copaivabalsam mit echtem Perubalsam seyn soll! Es ist sehr erfreulich, wenn Angebote solcher Betrügereien an rechtschaffene Männer gelangen und durch dieselben zur allgemeinen Kenntniss gebracht werden. Die Prüfung und Erkennung eines solchen Balsams dürfte übrigens bei den uns jetzt schon zu Gebote stehenden Mitteln gar nicht schwer fallen.

#### Mimoseae. Mimoseen.

*Acacia Verek.* In den Jahresberichten für 1854 S. 6 und für 1860 S. 7) habe ich die fast völlig übereinstimmenden interessanten Resultate mitgetheilt, zu welchen Neubauer und etwa 6 Jahre nachher auch Fremy, anscheinend unabhängig von einander, bei ihren Versuchen über die chemische Natur vom natürlichen

*Gummi arabicum* gekommen waren, und aus denen sie folgerten, dass dasselbe nicht mehr als ein neutraler Pflanzenkörper, sondern als eine schwache in Wasser lösliche Säure angesehen werden müsse, welche darin zu mehreren Atomen mit 1 Atom Kalkerde verbunden sey, welche ferner durch verschiedene Einflüsse leicht in eine unlösliche isomerische Modification übergehe, aus derselben aber auch sehr leicht wieder in die lösliche Säure zurückgeführt werden könne, und welche Neubauer Arabinsäure und Fremy *Gummisäure* nannte, während die unlösliche Form derselben vom Ersteren mit „*unlösliche Modification*“ und vom Letzteren mit „*Metagummisäure*“ bezeichnet wurde. Neubauer hatte die Säure auch analysirt und nach der Formel  $C^{12}H^{24}O^{12} = C^{12}H^{22}O^{11} + HO$  zusammengesetzt gefunden, in Folge dessen sie seitdem allgemein als den Kohlehydraten angehörig betrachtet worden ist, ungeachtet frühere mehrseitige Analysen nicht damit übereinstimmten und auch Neubauer sie in ihren Eigenschaften sich mehr der *Pektinsäure*  $= C^{32}H^{40}O^{28}$  (Jahresber. für 1848 S. 5) nähernd befand.

Neubauer stellte diese Säure dadurch dar, dass er Gummi arabicum wiederholt in Wasser löste, die Lösung mit etwas Salzsäure und darauf mit Alkohol versetzte, wodurch er die Säure in ihrer *löslichen* Form ausgefällt bekam, während die mit ihr ver-

einigten Basen an Salzsäure gebunden in der Alkoholflüssigkeit aufgelöst blieben, und Fremy auf die Weise, dass er eine halbflüssige dicke Lösung auf concentrirte Schwefelsäure so schichtete, dass keine Vermischung und zerstörend wirkende Erhitzung erfolgt, einige Stunden lang ruhig stehen liess, die Gummilösung abnahm und mit Wasser so lange auswusch, bis dasselbe keinen Gyps und keine Schwefelsäure daraus mehr aufnahm, wodurch er die unlösliche Metagummisäure erhielt, die er dann beschrieb, in die lösliche Gummisäure zurückführte etc. Das Specielle über diese Versuche und deren Resultate ist in dem citirten Jahresberichte referirt worden.

Graeger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVIII, 129) erwähnt der Arbeit von Neubauer nicht, aber er bringt nun die wesentlichen Resultate aus Fremy's Untersuchung in der Meinung, dass sie nicht allgemein bekannt geworden und nachher weder bestätigt noch widerlegt zu seyn schienen, wieder in Erinnerung, um die interessanten Resultate seiner eignen Versuche daran zu schliessen, wodurch jene im Allgemeinen eine völlige Bestätigung, im Einzelnen aber auch mehrere Berichtigungen und Erweiterungen erfahren. Graeger hat dabei die Namen von Fremy für beide Formen beibehalten, um aber nicht mit der aus Traubenzucker sich erzeugenden und ganz verschiedenen Gummisäure (Jahresb. für 1869 S. 334) in Collision und Irrthümer zu gerathen, dürfte es weit zweckmässiger seyn, die lösliche Form *Arabinsäure* und die unlösliche Form *Metarabinsäure* zu nennen, wie ich es nun im Folgenden gleich thun werde.

Zunächst bestimmte Graeger in reinen, staubfreien und lufttrocknen Stücken von Gummi arabicum den bei  $+100^{\circ}$  daraus weggehenden Gehalt an Wasser und den Gehalt an unorganischen Basen (Asche) durch Verbrennen und Einäschern; den Gehalt an Wasser fand er = 11,6 und den an Asche als Mittel von 4 Versuchen = 3,15 Proc., und das Gummi besteht also nach Procenten aus

	lufttrocken: bei $+100^{\circ}$ getrocknet:	
Organischer Substanz	85,25	96,437
Wasser	11,66	—
Aschebestandtheilen	3,15	3,563,

und bei drei Analysen der Asche bekam Graeger die folgenden auf Procente berechneten Bestandtheile:

Kalkerde	46,70	54,63	44,53
Bittererde	12,61	14,38	26,18
Kali	40,69	30,99	29,29

Von Löwenthal & Hausmann (Jahresber. für 1854 S. 67) ist die Menge der Asche nahezu eben so (= 3,096 Proc.), das relative Verhältniss der 3 Basen darin aber weniger erheblich variirend gefunden worden, wie von Graeger. Der Letztere nimmt nun, gleich wie schon Neubauer (Jahresber. für 1857 S. 5) und Fremy an, dass sich die 3 Basen je nach ihren Atomgewichten einander ergänzen, um gemeinschaftlich mit der Arabinsäure ein



sehr saures Salz, d. i. das natürliche Gummi arabicum zu bilden, in welcher Beziehung Fremy annimmt, dass in den Pflanzen zunächst die unlösliche Metarabinsäure erzeugt werde und diese sich dann in Berührung mit den Basen in die lösliche Arabinsäure verwandele, um mit denselben das natürliche lösliche Gummi arabicum zu bilden, und zwar nach einem immer bestimmten Gewichtsverhältniss. Dass dieses natürliche Gummi in Wasser aufgelöst sauer reagirt, hat darin seinen Grund, dass die freie und reine Gummisäure sauer reagirt und durch jene 3 Basen bei Weitem nicht gesättigt ist. Graeger hat von der unlöslichen isomeren Metarabinsäure 3 Analysen ausgeführt mit Resultaten, welche sehr gut mit einander und mit der von ihm dafür berechneten Formel  $C^7H^{12}O^7$  übereinstimmen, und er hat diese Formel mit der von Fremy für die Pektinsäure =  $C^8H^{10}O^7$  verglichen, woraus folgt, dass die Arabinsäure in der Zusammensetzung von der bisher für sie angenommenen Formel  $C^{12}H^{24}O^{12}$  oder  $C^{12}H^{22}O^{11} + HO$  sehr abweicht und mithin nicht den Kohlehydraten angehört, sondern vielmehr den Pektinstoffen angereicht werden muss. (Vielleicht muss aber Graeger's Formel verdoppelt oder selbst vervierfacht werden, wie letzteres Fremy mit der für die Pektinsäure zu  $C^{32}H^{40}O^{28}$  gethan hat. Nimmt man aber die  $C^7H^{12}O^7$  mit dem Atomgewicht 1300,72 an, berechnet anderseits, wie Graeger, die 3 Basen nach ihrer Sättigungscapacität proportional auf Kali, und nimmt von diesem die Mittelzahl der 3 Bestimmungen = 4,45 als mit 96,437 Arabinsäure verbunden an, so würde diese Verbindung nahe 10 Atome Arabinsäure auf 1 Atom Kali enthalten, und wollte man die Formel und das Atomgewicht der Arabinsäure auch verdoppeln oder selbst vervierfachen, so würde die Verbindung doch immer noch eine saure seyn und dadurch ihre saure Reaction erklären.)

Die 3 Basen, wenigstens der Kalk, sind in dem natürlichen Gummi mit der Arabinsäure so fest verbunden, dass Graeger dieselbe, als er das Gummi 4 Mal nach einander in Wasser aufgelöst und nach dem Versetzen mit Salzsäure durch Alkohol wieder ausgefällt hatte, noch kalkhaltig fand. (Die von Neubauer in dieser Weise dargestellte und untersuchte Arabinsäure scheint daher wohl nicht völlig rein gewesen zu seyn, wiewohl er sie auch in genannter Art 4 Mal behandelte und jedesmal völlig mit Alkohol auswusch.) Es blieb daher nichts anderes übrig als zuerst die

*Metarabinsäure* aus dem Gummi arabicum rein zu isoliren und zu untersuchen, um sie dann auch wieder in die Arabinsäure zurück zu verwandeln und auch diese zu studiren. Das hierzu von Fremy angegebene Verfahren fand Graeger mangelhaft, aber nach mehreren vergeblichen Versuchen führte die folgende Behandlung des Gummi's völlig befriedigend zum Zweck:

Man vermischt 50 Cub.-Centim. eines 92 volumprocentigen Alkohols mit 10 C.-C. Wasser und 5 C.-C. concentrirter Schwefelsäure, lässt die Mischung erkalten, übergiesst mit derselben 25

Grammen eines ausgelesenen reinen arabischen Gummi's (als feines Pulver?), lässt unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bringt dann Alles auf ein mit einem Saug- oder Schleuder-Apparat verbundenes Filtrum, um auf diese Weise die sehr saure Flüssigkeit so weit wie möglich von dem Ungelösten zu trennen, spült Letzteres auch noch einige Male mit Alkohol ab, und spritzt den Inhalt des Filters in ein grosses zum Theil mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas, füllt dieses ganz mit Wasser, rührt gut durch, lässt absetzen, giesst das Wasser ab, und wiederholt dieses decanthirende Auswaschen noch 3 bis 4 Mal, um die Gallerte nun auf ein Filtrum zu bringen und darauf mit Wasser völlig ausgewaschen werden können.) Die reine Metarabinsäure ist dann eine farblose, durchscheinende und etwas opalisirende Gallert von einem 10 bis 12 Mal grösseren Volum wie das angewandte Gummi. Uebergiesst man sie nach möglichster Abscheidung des Wassers davon mit Alkohol, so sinkt sie schon sehr zusammen und darauf, wenn man den Alkohol abgiesst und durch neuen ersetzt, zu einem Pulver, was abfiltrirt und zwischen Leinwand gepresst an der Luft rasch trocken erhalten werden kann.

Diese reine Metarabinsäure sieht dann ganz so wie ein feinkrumiges arabisches Gummi mit einem Stich ins Gelbe aus, gibt aber beim Zerreiben ein rein weisses Pulver, ist geruch- und geschmacklos, reagirt auf feuchtem blauen Lackmuspapier entschieden sauer, zieht aus der Luft allmähig bis zu 15 Procent Wasser an, ohne ein feuchtes Ansehen zu bekommen, quillt in kaltem Wasser zu einer voluminösen Gallert auf, ohne sich darin wirklich zu lösen, auch nicht in frischem Wasser, selbst beim Kochen, aber dagegen löst sie sich mit grösster Leichtigkeit in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten klar und wasserhell auf, vorausgesetzt dass nicht mehr von den Alkalien oder alkalischen Erden darin vorhanden ist, als gerade die Lösung bewirken kann, indem ein Ueberschuss zersetzend wirkt und die Lösung durch die Zersetzungsproducte gelb bis braungelb gefärbt auftritt. Die mit einem richtigen Verhältniss von Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Kalk, Magnesia etc. erzielten Lösungen sind farblos und schleimig, wie die von natürlichem Gummi arabicum, sie enthalten nicht mehr die Metarabinsäure, sondern diese in die lösliche Arabinsäure verwandelt, und scheiden Säuren daher keine Metarabinsäure daraus ab; verdunstet man die mittelst der genannten Basen erzielten Lösungen vorsichtig zur Trockne, so verhält sich der Rückstand von allem völlig gleich und gerade so, wie natürliches Gummi arabicum, er liefert mit Alkohol und Schwefelsäure wieder die Metarabinsäure etc.



Die Lösung der Metarabinsäure in Ammoniak ist etwas dünnflüssiger, wie die von den anderen genannten Basen, aber sie enthält das Ammoniak so fest gebunden, dass es beim Verdunsten der Lösung nicht daraus weggeht. Graeger hat auch metarabinsäures Kupferoxyd und Zinkoxyd dargestellt, das erstere ist ein unlöslicher blauschwarzer und das letztere ein nur wenig löslicher weisser Niederschlag.

Kocht man die Metarabinsäure mit einer verdünnten (nicht oxydirenden) Säure, so löst sie sich darin auf und die Lösung wird durch Alkohol gefällt: in der abfiltrirten Lösung ist dann etwas Zucker enthalten, der sich durch den Einfluss der Säure aus der Metarabinsäure erzeugt hat, und hat sich dabei auch diese in so weit, als sie nicht darin verwandelt wurde, dahin verändert, dass sie sich zwar ähnlich wie Arabinsäure verhält, d. h. mit Wasser leicht eine schleimige Lösung gibt, die sauer reagirt und durch Alkohol gefällt wird, aber nicht mehr wirkliche Arabinsäure ist, indem sie bei der Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure keine Metarabinsäure regenerirt, sondern statt derselben einen mit Wasser zu einem zähen Schleim sich auflösenden Körper hervorbringt. — Die in dem Gummi arabicum eigentlich natürlich vorkommende

*Arabinsäure* (Gummisäure) hat Graeger dann durch Umwandlung der Metarabinsäure auf folgende Weise dargestellt:

Die völlig reine Metarabinsäure wurde genau mit so viel Kalkwasser und mit so viel Barytwasser behandelt, dass sie sich völlig klar darin aufgelöst hatte (beide Lösungen enthalten dann nach dem Vorhergehenden die sauren Salze der regenerirten Arabinsäure mit Kalk und mit Baryt). Die dazu verbrauchte Menge von Kalkwasser und von Barytwasser, nachdem in beiden der Gehalt an Kalk und an Baryt genau bestimmt worden war, wurden genau festgestellt, um nun der Lösung in Kalkwasser gerade so viele Oxalsäure und der Lösung in Barytwasser gerade so viele Schwefelsäure zuzusetzen, als zur genauen Sättigung beider Basen erforderlich ist. Dadurch entstanden wie Milch weisse, trübe und wie Milch unfiltrirbare Flüssigkeiten; selbst nach dem Verdunsten bis zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser gingen im ersten Falle der oxalsäure Kalk und im letzteren Falle der schwefelsäure Baryt mit durch ein selbst dreifaches Filtrum. Es blieb also nichts anderes übrig, als sich diese Salze in der Flüssigkeit ruhig absetzen zu lassen, was aber sehr langsam erfolgte. Nachdem dann endlich die Abscheidung stattgefunden hatte, war die abgeklärte Lösung der reinen Arabinsäure völlig farblos und nur wenig opalisirend. Sie reagirte stark sauer und hinterliess beim Verdunsten auf einem Wasserbade die reine Arabinsäure in Gestalt einer durchsichtigen, spröden und leicht zerreiblichen Masse, welche sich in Wasser löste, damit aber eine weniger dickflüssige Lösung gab, wie ein gleiches Gewicht von Gummi arabicum. Gegen Alkalien und alkalische Erden verhielt sie sich eben so, wie die Metarabinsäure.



## Dryadeae. Dryadeen.

*Hagenia abyssinica*. Ueber den wirksamen Bestandtheil dieser Dryadee und dessen medicinische Anwendung hat Bedall (Wittstein's Vierteljahrsschrift XXI, 338—357) eine umfangreiche und mehrere Fächer berührende, aber gerade dadurch vielseitig interessante Abhandlung herausgegeben.

Er beginnt darin mit einer zoologischen Characterisirung der 3 Bandwurmart: *Taenia Solium*, *Taenia mediocanellata* und *Bothryocephalus latus*, bespricht darauf die zur Tödtung und Vertreibung aus dem menschlichen Organismus bisher angewandten Mittel: *Rhizoma Filicis*, *Cortex radices Granati*, *Kamala*, *Soaria* (*Fructus Baecobotryos pictae*) und *Flores Kosso* (s. *Flores Hageniae abyssinicae*), deren von Seiten der Aerzte beobachteten Leistungen, Unsicherheiten, Uebelstände etc., und wendet sich dann specieller zu den *Flores Kosso*, um die Bereitung und Beschaffenheit des wirksamen Bestandtheils derselben in reinem Zustande zu erörtern, die mit der medicinischen Anwendung desselben verbundene Einfachheit und Sicherheit zu demonstrieren und die ausgezeichneten Erfolge durch Atteste von mehreren Aerzten zu constatiren. Davon gehört natürlich nur die Bereitung und Beschaffenheit des wirksamen Bestandtheils hierher.

Bekanntlich sind die Kossoblüthen schon von Wittstein, Martin, Viale & Latini, Pavesi, Willing und von Bedall (Jahresb. für 1862 S. 89) selbst chemisch studirt und der von denselben in mehr oder weniger reinen Zustande erhaltene wirksame Bestandtheil verschieden (*Brayerin*, *Hagenin*, *Hagensäure*, *Cossein*, *Kwossein*, *Kussin*, *Koussin* und *Täniin*) genannt worden, von denen Bedall den Namen

*Koussin* von Pavesi angenommen hat, welcher in so fern eine gewisse Berechtigung hat, als Bedall diesen Körper im Grossen bereitet und ihn unter jenem Namen in den Handel bringt, wodurch er darin, so wie bei Apothekern und Aerzten bereits allgemein bekannt geworden ist und von denselben gebraucht wird, während er wissenschaftlich doch wohl richtiger *Hagenin* oder *Brayerin* genannt werden müsste, je nachdem man die Stammpflanze botanisch der Gattung *Hagenia* oder *Brayera* zuerkennt.

Während Pavesi annahm, dass das *Koussin* nur in den Polen der Blüthen vorkomme, hat Bedall davon auch kleine Mengen in den Stengeln und Blüthenstielen der *Hagenia abyssinica* gefunden. Bedall hat sich bestrebt, die beste und vortheilhafteste

*Bereitung* zu ermitteln, wobei er jedoch nach vielen angewandten Verfahrungsweisen doch wieder zu der von Pavesi (Jahresb. für 1858 S. 182) als beste zurückkehrte, wiewohl sie aus sehr guten und stielfreien Kossoblüthen nur 3 Proc. reines *Koussin* ergibt. Diese Bereitung hat viel Aehnlichkeit mit der des *Santonins*, inzwischen enthält die neue Abhandlung weder darüber noch über die Eigenschaften des *Koussins* etwas Neues, und noch

viel weniger, als bereits nach Pavesi und Bedall in den citirten Jahresberichten mitgetheilt worden ist.

Besitzt nun das Koussin die mit Attesten von Aerzten belegten vollen Wirkungen der Kossoblüthen, so hat die Anwendung desselben ohne Zweifel entschiedene Vorzüge darin, dass es leichter dispensirt und eingenommen werden kann, und dass man es ohne Veränderung aufzubewahren vermag, während die Kossoblüthen bekanntlich sehr leicht ihre Wirkung allmählig einbüßen und schliesslich ganz kraftlos werden.

#### Pomaceae. Pomaceen.

*Sorbus Aucuparia*. Aus den Vogelbeeren hat Boussingault (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 36) einen zuckerartigen Körper erhalten und

*Sorbit* genannt. Er fand ihn nach der Formel  $C^{12}H^{28}O^{12}$  zusammengesetzt, in Folge dessen er mit dem Mannit und Dulcitol iso- oder metamerisch, aber wesentlich davon verschieden ist. Derselbe ist nämlich fast unlöslich in kaltem Wasser, aber in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in durchscheinenden, opalisirenden und warzenförmigen Massen wieder ab, welche 1 Atom Krystallwasser enthalten, also der Formel  $C^{12}H^{28}O^{12} + HO$  entsprechen. Der Sorbit gibt dieses Krystallwasser bei  $+100^{\circ}$  ab, schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei  $+102^{\circ}$  und im wasserfreien Zustande zwischen  $+110^{\circ}$  bis  $111^{\circ}$ , ist optisch unwirksam und reducirt aus der Fehling'schen Kupferlösung kein Kupferoxydul. Es löst sich ohne Verkohlung in concentrirter Schwefelsäure und die Lösung enthält dann eine gepaarte Schwefelsäure.

Dieser Sorbit ist also auch von Pelouze's Sorbin (Jahresb. für 1857 S. 161) =  $C^6H^{12}O^6$  wesentlich verschieden.

#### Amygdaleae. Amygdaleen.

*Amygdalus communis*. In Folge der weiter unten in der Pharmacie beim „Amygdalinum“ referirten Nachweisung eines geringen Gehalts an Amygdalin in den *süssen Mandeln* theilt Ludwig (Archiv der Pharmacie CCI, 420) die Resultate mit, welche sein Schüler Scheitz schon 1865 unter seiner Leitung bei einer chemischen Untersuchung der süßen Mandeln erhalten und als Bestandtheile derselben ergeben hatte:

Amygdalin.	Chromogenes Glucosid.
Emulsin.	Eisengrünende Gerbsäure.
Albumin.	Fettes Oel.
Glucose.	Zellstoff.

Die Untersuchung geschah in folgender Weise: 1 Pfund durch zweimaliges Pressen von fettem Oel befreiter süßer Mandeln wurden fein zerstoßen, 2 Mal kalt und das dritte Mal siedend mit starkem Alkohol extrahirt, die drei vermischten und filtrirten,

gelbgrünen Auszüge durch Destillation grossen Theils von Alkohol befreit, dann zur Extractdicke verdunstet, dieses Extract mit Wasser erschöpft und ungelöstes *grünes Harz* abfiltrirt. Das braungelbe und schwach sauer reagirende Filtrat wurde mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von Schwefelblei abfiltrirte gelbe Flüssigkeit wurde zur Extractdicke verdunstet, das Extract mit Aether ausgezogen und der Aether wieder verdunstet, wobei sich feine Krystalle zeigten, die mit Eisenchlorid eine grüne Mischung gaben und daher für *eisengrünende Gerbsäure* angesprochen wurden.

Der von dem Aether nicht gelöste Theil des Extracts wurde mit Kalkwasser behandelt, der dadurch entstehende, dem Chinarothe ähnlich aussehende, sich aber durch Eisenchlorid nicht verändernde Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat zur Syrupconsistenz verdunstet, wobei aber nichts Krystallisirendes zum Vorschein kam.

Die oben erwähnte durch Bleizucker ausgefällte wässrige Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, das Filtrat zum Extract verdunstet, dieses Extract in Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether versetzt, wodurch sich die Kupfer reducirende *Glucose* ausschied.

Die von dieser Glucose abgeschiedene Flüssigkeit wurde durch Verdunsten von Aether und Alkohol befreit, der Rückstand wieder in Aether gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gekocht und mit Natronlauge neutralisirt, worauf sie einen schwachen Geruch nach Bittermandelöl zeigte und aus der Fehling'schen Kupferlösung Kupferoxydul abschied, wodurch man einen geringen Gehalt an *Amygdalin* darin annehmen zu müssen glaubt.

Wurde ferner der Niederschlag von Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen, der filtrirte Auszug verdunstet, der gelbe kratzend bitter schmeckende Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und mit Natronlauge neutralisirt, so färbte sich die Flüssigkeit kirschroth, welche Färbung auch ohne das Kochen mit Schwefelsäure durch Natronlauge allein entstand, und durch mehr Natronlauge ging die rothe Färbung in eine schmutzig grüne über, und da die Flüssigkeit kräftig auf Kupferoxyd reducirend wirkte, so glaubt man daraus den Gehalt an einem *chromogenen Glucosid* annehmen zu müssen.

Dieselbe Färbung und Reaction brachte auch das oben erwähnte grüne Harz hervor, wenn es in schwachem Alkohol gelöst, die Lösung von zurückgebliebenem fetten Oel befreit, und dann verdunstet wurde, um nun mit Schwefelsäure gekocht zu werden etc.

## b. Pharmacognosie des Thierreichs.

Classis: Mammalia.

Ordo: Prensiculantia.

*Castor Fiber.* Ueber das *Bibergeil* von in Baiern gefangenen Bibern hat Geheeb (Archiv der Pharmacie CXIX. 57) von den Firmen Apel in Schweinfurt und Grundheer & Hertel in Nürnberg, in deren Preisliste noch immer ein *bairisches* Bibergeil zu einem etwa doppelt so hohen Preise wie das sibirische notirt vorkommt, neben Proben von  $\frac{1}{2}$  Drachme statistische Nachrichten eingezogen und diese mit angeschlossenen Beschreibungen der Proben mitgetheilt, da er in der ihm zu Gebote stehenden Literatur nichts Specielles darüber fand.

Wir erfahren daraus, dass die Biber bis vor etwa 30 Jahren am Isar, Salzach, Inn, Donau und Iller noch so häufig vorgekommen sind, dass z. B. die Firma Apel oft mehrere Pfunde vom Bibergeil fürs Lager hat ankaufen können, dass sie aber seit der Zeit wegen seiner Zerstörungen an den Ufern jener Flüsse bis zu dem Grade ausgerottet worden sind, um im Bereiche von Baiern seit 1863 gar kein Bibergeil mehr zu acquiriren zu können und die bairische Pharmacopoe ihre specielle Forderung eines „*Castoreum bavaricum*“ hat fallen lassen müssen. Die Firma Apel hat daher jetzt gar kein wahres bairisches Fiebergeil mehr auf dem Lager, und was davon noch existirt, befindet sich *theils* in den Händen einzelner bairischer Apotheker, die es so als Rarität verwahren und für keinen Preis hergeben, dass die Firma Apel nur, vom Apotheker Schuler in Schweinfurt eine Probe aus Gefälligkeit für Geheeb zu erlangen im Stande war, und *theils* auf dem Lager der Firma Grundherr & Hertel, bestehend ausser einigen kleinen Parcellen in einem Beutelpaar von circa 5 Unzen zu dem so hohen Preise von 42 Thlr. 25 Gr. 8 Pf. für 30 Grammen, wonach jenes ungetheilte Beutelpaar etwa 214 Thaler kosten würde! — Es wäre Schade, wenn auch noch dieses Beutelpaar für den Verkauf parcellirt und nicht ungetheilt zum Andenken einer verschwundenen Drogenart für eine Universitäts-Sammlung acquirirt würde.

In Nymphenburg bei München lebt jedoch nach Grundheer & Hertel noch ein sehenswerthes Prachtexemplar von Biber, und über das Vorkommen desselben im Bereich von Oesterreich an der Donau und in Böhmen erinnert Ref. an die im Jahresberichte für 1865 S. 83 mitgetheilten Nachrichten von Sedlitzky und Fuchs.

Geheeb fand die beiden von Grundherr & Hertel und von Apel erhaltenen Proben von Bibergeil aus einer leicht zer-

reiblichen und mit einem häutigen Gewebe durchzogenen Masse bestehend, aber im Uebrigen sowohl physikalisch als auch chemisch nicht völlig mit einander übereinstimmend, und will ich im Folgenden die von Grundherr & Hertel mit Nro. 1 und die von Apel mit Nro. 2 bezeichnen:

Die Masse von Nro. 1 war gelbbraun und nur schwach glänzend, dagegen die von Nro. 2 dunkler, fast röthlichbraun und etwas glänzender. Das Pulver von beiden zeigte sich hell zimmetbraun, das von Nro. 1 ein Minimum heller, als von Nro. 2.

Ein Auszug von Nro. 1 mit  $8\frac{1}{3}$  Theil Weingeist war hell röthlich gelb und gab mit Wasser eine milchige Trübung, die sich durch Ammoniakliquor vollständig wieder aufhellte, während ein gleicher Auszug von Nro. 2 etwas dunkler war und mit Wasser eine milchige Trübung bewirkte, welche durch Ammoniakliquor nicht völlig wieder verschwand, so dass die Flüssigkeit schwach opalisirend blieb und eine etwas dunklere Farbe annahm, woraus folgt, dass sich das bairische Bibergeil bei dieser Ammoniakprüfung selbst etwas variirend zeigen kann, aber die eine Probe davon doch fast ganz mit dem *sibirischen Bibergeil* übereinstimmt, indem nach dem Entdecker dieser Prüfungsweise Kohli der Auszug vom sibirischen Bibergeil mit Wasser eine milchige Trübung hervorbringt, die sich durch Ammoniakliquor grösstentheils wieder aufhellt, während eine Tinctur vom *canadischen Bibergeil* dunkelrothbraun ist und mit Wasser gelbliche Flocken abscheidet, die sich in Ammoniakliquor mit dunkelbrauner Färbung nicht völlig wieder auflösen, so dass es scheinen will, wie wenn das bairische Bibergeil einen Platz zwischen sibirischen und canadischen Bibergeil einnehme.

Beide bairischen Bibergeilproben zeigten mit Salzsäure kein Aufbrausen, und scheinen sie daher keinen kohlensauren Kalk zu enthalten. Beide Proben besaßen endlich einen eigenthümlichen milden Geschmack und einen Geruch, der mehr an sibirisches als an canadisches Bibergeil erinnert.

### Classis: Annulata.

#### Ordo: Abranchia.

*Sanguisuga officinalis*. Als Enders (Archiv der Pharmacie CCI, 58) aus dem „Pharmac. Central-Anzeiger“ davon Kunde bekommen hatte, dass *Blutegel* sich am besten in Wasser conservirten, worin Wasserpflanzen vegetirten, indem diese das aus dem Schleim der Egel entstehende Ammoniak aufnehmen und das Wasser überhaupt reinigen, setzte er sogleich seine Egel in ein Glasgefäß mit Wasser, in welches er etwas Kies eingeschüttet und Wasserpflanzen, namentlich Wasserlinsen, Nasturtium etc. eingesetzt hatte, worauf er das Wasser im Sommer alle 14 Tage und im Winter alle 3 Wochen erneuerte. Die Blutegel hielten sich

darin so vorzüglich, dass er sie nicht mehr anders aufbewahrt und diese Aufbewahrungsweise als bewährt empfehlen zu müssen glaubt. — Ludwig bemerkt in einer Notiz dazu, dass man das Gefäss mit den Egelu etc. doch wohl im zerstreuten Tageslichte und nicht im Dunklen aufbewahren müsse. (Vergl. auch Jahresb. für 1869 S. 158—159.)

Nachtmann (Archiv der Pharmacie CCL, 476) macht hierüber in Bezug auf seinen schon vor Jahren beschriebenen *Blutegelsumpf im Zimmer* Prioritätsrechte geltend und knüpft daran auch noch einige Berichtigungen in Enders Angaben, namentlich wegen der Beschickung des Glasgefässes:

In *etwas Kies* allein kann gar keine Wasserpflanze gedeihen, selbst wird die Wasserlinse damit bald eingehen. Auf das Gedeihen der Wasserpflanzen hat man aber seine ganze Aufmerksamkeit zu richten, denn wenn diese fortkommen, so gedeihen auch die Egel. Zum guten Gedeihen lebender Pflanzen wird ausser Wasser auch Licht und frische Luft unbedingt erfordert. Die Egel müssen sich aber auch leicht enthäuten können, und das vermögen sie nur in feuchter Erde, weil sie sonst die sogenannte Knotenkrankheit bekommen und haufenweise zu Grunde gehen.

Das Gefäss, ob nun von Glas, Holz oder Eisen, muss daher so construirt seyn, dass sich in demselben *Sumpfwasser* und über demselben hervorragende mit *Sumpfpflanzen* besetzte *Erde* befinden. Die Infusorien des Sumpfwassers nähren die Egel, in der feuchten Erde enthäuten sie sich und setzen darin zahlreiche Cocons ab; die Sumpfpflanzen aber verzehren das durch die Zersetzung der Schleimhäute entstehende Ammoniak. Im Winter bedürfen die Egel gar keiner Pflege, weil sie sich am Boden des Gefässes in die feuchte Erde verkriechen, sich nicht häuten und daher auch gar keiner lebenden Pflanze bedürfen.

Endlich so kündigt Nachtmann an, dass sein *Blutegelsumpf im Zimmer* auf der bevorstehenden Ausstellung in Wien in einer noch verbesserten Form erscheinen werde.

Von der Erfahrung ausgehend, dass die Egel sich im Wasser am Schilf und starken Gräsern aufhalten, um daran ihre schleimige Oberhaut abzustreifen und sich zu reinigen, ist nach dem „Pharmac. Central-Anzeiger 1872 S. 161“ ein schwäbischer Apotheker auf den Gedanken gekommen, jene Gewächse durch Pferdehaare in der Weise zu ersetzen, dass er dieselben rein wäscht, dann einen lockeren faustgrossen ovalen Ballen daraus formt, diesen zur Verhinderung des Auseinanderfallens leicht umbindet und nun in die Gläser mit Blutegeln und Wasser einlegt. In kurzer Zeit sollen dann die Egel diesen Ballen öfter durchstreifen, sich auch hineinlegen, und in Zeit von 6 bis 8 Tagen soll der Ballen mit Schleim erfüllt seyn, so dass man ihn nun gegen einen zweiten wechselt, der herausgenommene aber gereinigt wird, um ihn nach Bedürfniss gegen den zweiten wieder zu wechseln. Bei Anwendung dieser geringen Mühe sollen die Egel zu allen Zeiten gesund und frisch bleiben.

Schmidt (Archiv der Pharmacie CCI, 527) empfiehlt sehr, die Egel nicht in Wasser aufzubewahren, weil sie in das Geschlecht der Würmer gehörten und sich daher im Wasser nicht wohl befänden. Dagegen hat er es seit Jahren ganz erfolgreich befunden, wenn man sie in einer Mischung von Lehm und Erde verwahrt, worin man sie z. B. aus der Egelhandlung von Stölter & Co. in Hildesheim bezieht, und zwar im Keller an einem Ort, wo Winter und Sommer eine Temperatur von + 10 bis 11,25 stattfindet. Es ist nicht nöthig, die Mischung von Lehm und Erde mit Wasser zu versetzen, indem sich dieselbe von selbst feucht genug erhält. Eine Erneuerung der Erdmischung fällt von selbst weg, weil man bei einer neuen Sendung ja immer eine frische Mischung mitbekommt. (Wo man die Egel nicht in dieser Art von Stölter etc. bezieht, muss man ihnen selbstverständlich selbst eine solche Mischung herstellen und geben, auch wohl von Zeit zu Zeit erneuern.)

Bekanntlich bekommt man von Stölter die Egel mit der genannten Erdmischung umgeben in einem verschlossenen Blechkübel, dessen Deckel kleine Luftlöcher hat. Um nun nicht bei jeder Anforderung den Kübel zu öffnen und die Thiere nachtheilig zu stören, benutzt Schmidt eine cylindrische Büchse von gewöhnlichen Eisenblech oben und unten mit einem übergreifenden aber nicht zu eng anschliessenden Deckel, wovon der obere genügend mit Löchern versehen ist. Sobald nun neue Egel ankommen, werden davon 25 hineingezählt, wodurch man auch erfährt, ob man die richtige Anzahl der Egel erhalten hat, anderseits hat man auch eine Controle über die durch Sterben abgehenden Exemplare. Denn jedes Mal, wo Egel verlangt werden, kehrt man die Büchse um, zieht den nicht durchlöcherten Deckel ab, nimmt die verlangte Anzahl von Egeln heraus, verschliesst wieder, kehrt die Büchse wieder um, hebt den durchlöcherten Deckel ab, und untersucht die obere Erdschicht, indem sich kranke oder todte nur in dieser finden, und dann entfernt zu werden.

### Classis: Insecta.

#### Ordo: Coleoptera.

*Lytta vesicatoria.* Die in dem vorigen Jahresberichte S. 153 nachgewiesene Arbeit von Cooke über alle blasenziehenden Käfer hat derselbe noch weiter fortgesetzt (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 562; 582; 702; 743; 822; 862; 945 und 967) und damit anscheinend nun abgeschlossen.

#### Oado: Hymenoptera.

*Apis mellifica.* Bekanntlich hat man in Folge eines früheren Versuchs von Huber, bei dem 5 Tage lang eingesperrte und



nur mit Honig und Wasser gespeiste Bienen doch 5 Scheiben von weissem Wachs angesetzt hatten (vergl. auch Jahresb. für 1858 S. 155), wohl angenommen, dass die Bienen das Wachs aus Zucker in ihrem Organismus erzeugen, diese Annahme aber auch zuweilen einmal wieder angezweifelt, wie dieses nun wieder ganz entschieden von Hoppe-Seyler (Chemisches Centralblatt 3. F. II, 726) geschieht. Derselbe hat nämlich gefunden, dass Aether aus Futterstoffen grösstentheils Cerotinsäure, wachsartige Körper, Cholesterin, Lecithin und zersetztes Fett auszieht, und erklärt er es daher für ganz unzulässig, wenn man die durch den Aether daraus aufgenommenen Substanzen schlechtweg, wie gewöhnlich, für nur Fette annehme. Er findet daher auch keinen Grund für die Annahme, dass die Bienen das Wachs in ihren Körper erzeugten, da sie es fertig gebildet in den Pflanzen fänden, und da auch noch kein Wachs-erzeugendes Organ in ihrem Körper nachgewiesen worden wäre.

Eine ähnliche Unsicherheit hat bekanntlich bisher auch wegen der Frage bestanden, woher die Bienen den Honig in ihrem Waben nehmen, ob sie denselben bloss aus Pflanzen einholen und einspeichern, oder ob sie ihn aus Rohrzucker erzeugen, über welche letztere Erzeugung nach den in den Jahresberichten für 1858 S. 154 und namentlich für 1868 S. 320 mitgetheilten Angaben von Rebling und besonders Stoddart kaum noch ein Zweifel übrig geblieben zu seyn schien.

Nun aber haben beide Fragen endlich Aussicht, durch Schneider (Annal. der Chemie und Pharmacie CLXII, 235—259) eine endgültige Aufklärung zu erfahren, wie sie seiner Ansicht nach durch alle bisherigen Bestrebungen noch nicht als erreicht angesehen werden könne. Derselbe hat bereits sowohl eine Reihe von Beobachtungen gesammelt als auch Versuche darüber angestellt, auch schon Verschiedenes davon mitgetheilt und sich, da ihm noch Manches für die Vollendung seiner Aufgabe mangelt, mit einem ausgezeichneten Bienenvater in Verbindung gesetzt, um weiter alle Verhältnisse sicher zu erforschen. Ich dürfte daher im folgenden Jahresberichte wohl Gelegenheit haben, die Resultate in ihrer Vollendung vorführen zu können.

### Classis: Phytozoa.

*Spongia officinalis.* Zum Desinfeiciren der *Schwämme*, welche Eiter und andere ansteckende Stoffe eingesogen haben, empfiehlt Leriche (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 225) eine Lösung von übermangansaurem Kali in 25 Theilen Wasser. Man imprägnirt damit die betreffenden Schwämme, bringt sie dann in eine Lösung von schwefliger Säure und wäscht sie nach  $\frac{1}{4}$  Stunde mit vielem Wasser völlig aus. Die Schwämme sollen dann ihre ursprüngliche Beschaffenheit und selbst den sogenannten Seegeruch wieder bekommen haben und mit der Zeit weiss wer-

den, ohne dass sich ihr Gewebe verändert. Selbst nach einem viermaligen Gebrauch und Behandeln in obiger Art fand sie Le-riche noch durchaus nicht beschädigt, und waren sie selbst im Anfühlen viel weicher geworden.

Ueber die Naturgeschichte der *Schwämme* und den Handel mit denselben hat Gibson (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 865—867 und 904—906) vor „the Meeting of the North British Branch of the Pharmaceutical Society“ am 18. April 1872 einen sehr interessanten Vortrag gehalten, der in seinem ganzen Umfange gelesen werden muss, worin seine Mittheilung die Grenzen dieses Berichts überschreiten würde.

Imgleichen kann Ref. hier auch nur eine interessante statistische Abhandlung über die *Schwammfischerei* an der Küste von Tunis von Green (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 24) nachweisen.

### c. Pharmacognosie des Mineralreichs.

*Succinum.* Unter dem Namen *unreifer Bernstein* ist im vorigen Jahresberichte S. 155 ein organisches Mineral nach Mittheilungen von Spigatis besprochen worden. Derselbe (Buchn. N. Repert. XXI, 449) hat es nun mit einer von Berendt erhaltenen Probe dieses fossilen Harzes aus den Braunkohlenlagern von Latdorf bei Bernburg, welches ebenfalls „unreifer Bernstein“ genannt worden war, aber dann von Bergmann (Journ. für pract. Chemie LXXVI, 65) genauer studirt und *Krantzit* genannt worden ist, verglichen und es damit als völlig identisch befunden. Der sogenannte unreife Bernstein ist also nur ein fossiles Harz, aber keinerlei Form von wahren Bernstein.

### d. Pharmacognostische Miscellen.

*Arzneistoffe aus dem Pflanzenreiche, welche in den Chanaten von Mittelasien gebraucht werden.* Die im Jahresberichte für 1870 S. 240 nach Palm aufgeführte Reihe von 39 derartigen Gegenständen hat derselbe jetzt (Pharmaceutische Zeitschrift für Russland XI, 336) auf 144 erweitert, dieselben aber auch nur dem dort gebräuchlichen Namen und ihrer Herkunft nach aufgeführt, weil es ihm nicht möglich war, für sie alle den Ursprung hinzuzufügen. Ich will sie daher hier auch nur erst übersichtlich vorführen und dann eine interessante Nachweisung ihrer Bedeutung von Dragendorff daran zu schliessen.

Namen	Herkunft	Namen	Herkunft	Namen	Herkunft
Karawitsch:	Samarkand.	Andschabar:	Samarkand.	Chatmi:	Samarkand.
Afsentin	"	Darduni	"	Caser	"
Basulban	"	Farandaen muschk:	Indien	Abchal	"

Namen	Herkunft	Namen	Herkunft	Namen	Herkunft
Tatajurae:	<i>Samarkand.</i>	Kumki schirin	<i>Indien.</i>	Sarnabad:	<i>Indien.</i>
Segfarr:	<i>Medsched.</i>	Taratisack:	<i>Samarkand.</i>	Chapeloss	"
Arpa badian:	<i>Samarkand.</i>	Svrecki sruch:	<i>Indien.</i>	Salaep altip	"
Bagransch buja	"	Kusti talich	"	Tanakorr:	<i>Buchara.</i>
Deschadwarr:	<i>China.</i>	Rasdora	"	Chappi chisro:	<i>Indien.</i>
Tarrbas-kie:	<i>Samarkand.</i>	Finduk	"	Drunatsch akrabi	"
Ssosatsch:	<i>Indien.</i>	Kowki derja	"	Chapnill gorr	"
Tamürr	"	Turp:	<i>Afghanistan.</i>	Bateng:	<i>Samarkand.</i>
Kanaptscha:	<i>Samarkand.</i>	Bassfondsch:	<i>Indien.</i>	Chuni cheraubat:	<i>Indien.</i>
Dolltschün:	<i>Indien.</i>	Chairu:	<i>Schachrisaeb.</i>	Chebenill:	<i>Samarkand.</i>
Macvisotsch	"	Kandurr:	<i>Indien.</i>	Kutschürr:	<i>Indien.</i>
Sabri sacutarr	"	Gofaess:	<i>Samarkand.</i>	Pussti trunsch	"
Narrkatschull	"	Fil-fill mujan:	<i>Indien.</i>	Assaurum	"
Rool	"	Spujull	"	Sek binatsch	"
Dschauschirr	"	Safistanj	"	Schach bulub	"
Norrmuschk	"	Namaki-indi	"	Mukli asrak	"
Andschür:	<i>Medsched.</i>	Sumok:	<i>Beludschistan.</i>	Chudi bulissan	"
Deschaball:	<i>Samarkand.</i>	Stuchu kuduss:	<i>Samark.</i>	Dschorlaeng	"
Deschauss:	<i>Indien.</i>	Anschirr	"	Gudicham	"
Supora	"	Gandno	"	Koriba:	<i>Samarkand.</i>
Samg arabi	"	Sermani:	<i>Turkestan.</i>	Rup issuss:	<i>Buchara.</i>
Chapull muljue	"	Schorüm Dorü:	<i>China.</i>	Alju	"
Galilaei Saint Gui:	<i>Indien.</i>	Nardschill:	<i>Indien.</i>	Momuron:	<i>China.</i>
Galilaei Sert	"	Sarnab	"	Küsill juguriuk:	<i>Turkestan</i>
Galilaei Kabuli	"	Chalbu pachud:	<i>Buchara.</i>	Berang:	<i>Indien.</i>
Nagno:	<i>Samarkand.</i>	Kurssi kamaro:	<i>Indien.</i>	Tudersch ssurch	"
Kaljin	"	Tagall	"	Görükun:	<i>China.</i>
Niljiufarr	"	Kaboba:	<i>China.</i>	Aall shuar:	<i>Afghanistan.</i>
Sufa:	<i>Schachrisabs.</i>	Turbult:	<i>Indien.</i>	Jantak shakarr:	<i>Kokand</i>
Schahmi chansall:	<i>Samark.</i>	Shach darra:	<i>Samarkand.</i>		<i>und Buchara.</i>
Saurinjean	"	Dorü fill fill:	<i>Indien.</i>	Kapnarr	"
Sehalchusa:	<i>Indien.</i>	Tabaschirr	"	Tokakr:	<i>Turkestan.</i>
Murud	"	Machmuda:	<i>Buchara.</i>	Bujau:	<i>Kokand.</i>
Chabi belisan	"	Sagu kufa:	<i>Indien.</i>	Tuchmak:	<i>Buchara.</i>
Bass-bossa	"	Salicha	"	Tetüm	"
Schilaen:	<i>Samarkand.</i>	Boklae:	<i>Samarkand.</i>	Akura kara:	<i>China.</i>
Dchuwani	"	Chapu salaem:	<i>Indien.</i>	Machnill pedshon:	"
Gulnor	"	Aftinum:	<i>Samarkand.</i>		<i>Afghanistan.</i>
Mawisetsch:	<i>Indien.</i>	Kaper Bond:	<i>Indien.</i>	Tum reihan:	<i>Samarkand.</i>
Piess gansull:	<i>Samarkand.</i>	Choljundschill	"	Abullass:	<i>Indien.</i>
Babuna	"	Uatsch:	<i>Samarkand.</i>	Tigoll	"
Ansarult:	<i>Indien.</i>	Guli surch:	<i>Indien.</i>	Abulgarr	"
Gaussbon:	<i>Afghanistan.</i>	Busidan	"	Ganti-bashfon	"
Schiti jaman	"	Kassus:	<i>Samarkand.</i>	Bechu-kabar:	<i>Samarkand.</i>
Kantiper:	<i>Buchara.</i>	Parpi pafitt:	<i>Indien.</i>	China. Shakakull:	<i>Afghanistan.</i>
Karanful:	<i>Indien.</i>	Churrfae:	<i>Samarkand.</i>		

Von einigen wird übrigens die Bedeutung hinzugefügt, nämlich *Sagfarr* = Safran, *Niljiufarr* (Nenufarr) = *Nymphaea*, *Dorü fill fill* (Dor filfil) = *Piper longum*, *Tabaschirr* = Tabascheer (Kiesel-Concretionen im Bambusrohr), *Parpi pafitt* = *Aconitum heterophyllum*; *Schorüm Dorü* = *Laminaria saccharina* und *Akurr kara* = *Lignum Aloes*.

Von der *Laminaria saccharina* (Schorüm Dorü) hat Palm (am angef. O. S. 329) naturhistorische und medicinische Verhältnisse erörtert und dann eine Untersuchung ihrer Asche und deren Bestandtheile hinzugefügt. Angeblich bekam er aus 10,19 Gram-

men der getrockneten Alge 2,628 Grammen Asche, in welcher Angabe gewiss ein Druckfehler besteht, indem danach der Gehalt an Asche 25,8 (!) Procent von der Alge betragen würde, während Marchand (Jahresb. für 1865 S. 10) nur 3,739 Procent bekam, in Folge dessen jene 2,628 Grammen auch wohl nicht aus 100 Grammen der Alge erhalten worden seyn können, wiewohl solches aus der nachher folgenden Berechnung des Jods zu folgen scheint. Aus den 2,628 Grammen Asche bekam Palm:

Natrium	0,4287	Thonerde	0,2700
Kalium	0,1300	Eisenoxyd	0,0400
Calcium	0,1012	Schwefelsäure	0,1295
Magnesium	0,2400	Phosphorsäure	Spuren
Chlor	0,3874	Kiselsäure	0,1570
Jod	0,0992	Kohlensäure	unbestimmt.

und 0,1470 unaufschliessbare (soll wohl heissen in „Säuren unlösliche“) Substanzen. Für die Asche nimmt er daher rund um 0,1 Gramm Jod an, - berechnet danach den Gehalt an Jod in der Alge zu 1 Procent und glaubt, dass bisher noch keine Pflanzensubstanz einen so grossen Gehalt an Jod ausgewiesen habe. Allerdings fanden Witting (Jahresb. für 1858 S. 7) und Marchand (l. c.) weit weniger Jod, aber der letztere bekam doch aus *Laminaria digitata* ungefähr doppelt so viel Jod, wie aus der *Laminaria saccharina*.

Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 420—435 und 458—469) hat 37 dieser von Aerzten und Volke in Turkestan gebräuchlichen Heilmittel durch den Prof. Petzholdt mitgetheilt erhalten, der sie auf seiner Untersuchungereise im turkestanischen Gebiete unter Beihülfe des muhamedanischen (persischen) Arztes Domlamchammeda zum Theil unter etwas anderen Namen gesammelt hatte, und hat Dragendorff dadurch Veranlassung genommen, dieselben so weit wie möglich zu bestimmen und ihre Anwendungen daran zu knüpfen.

Im Allgemeinen folgert Dragendorff darüber, dass die dortigen Aerzte auch heute noch unter dem Einflusse der alten Araber (Ebn Sina, Ebn Baithar, Serapion etc.) stehen, und dass die ursprünglichen Namen ihrer Heilmittel auch heute noch wenig verändert worden sind. Aus den Angaben von Dragendorff folgt ferner, dass darunter wohl mehrere Gegenstände vorkommen, welche bei uns nicht bekannt oder gebräuchlich sind, aber auch viele, welche wir schon lange kennen und zum Theil auch jetzt noch anwenden, in welcher Beziehung er sich wundert, dass Palm sie nicht zu bestimmen vermochte. Ich will sie nun mit den von Dragendorff gebrauchten Namen aufführen, stellenweise auf Palm's Namen hinweisen und die von Dragendorff nachgewiesene Bedeutung daran schliessen, das Speciellere aber der Nachlese in Palm's und Dragendorff's Abhandlungen anheimstellen.

1) *Baladür* betrifft die wohlbekannten Früchte von *Semecarpus Anacardium* (ostind. Elephantenläuse).

2. *Tscharim-Dorö* (Palm's Schorium Dorü). Während Palm darunter nur die *Laminaria saccharina* vor sich zu haben angibt und deren Untersuchung auf Jod im Vorhergehenden mittheilt, bekam Dragendorff nur ein Gemisch von jodhaltigem ulvenartigen Algen, darunter „*Chordaria Filum*“ vielleicht auch „*Phycoseris crispa*“, und nur ein Bruchstück der *Laminaria saccharina*.

3. *Ispaghul* (Palm's Spugul) sind die Samen von der *Plantago Ispaghula* Roxb., sehr ähnlich unserm Flohsamen von *Plantago Psyllium* und Pl. *Cynops*.

4. *Akel Kara* (Palm's Akir kera) ist die Wurzel einer *Anacylus*-Art, die sich von unserer *Radix Pyrethri* nur wenig unterscheidet.

5. *Tuckmak* betrifft die Blüten von der *Sophora japonica*, welche aus China dahin kommen.

6. *Schiresch* (Palm's Scharatsch) hatte Palm nur als Pulver, aber Dragendorff in Gestalt von ganzen Wurzeln von *Asphodelus ramosus* L.

7. *Sapistan* (Palm's Safistan) ergab sich als die wohlbekannten Früchte von der *Cordia Myxa*.

8. *Tokak* ist nach Palm ein grosser verholzter Pilz, den Dragendorff für *Polyporus hirsutus* zu halten geneigt ist. An Stelle desselben bekam Dragendorff unter dem Namen

*Goschna* einen morchelartigen Pilz, der aber nur zum Schwarzfärben angewandt werden soll.

9. *Sufa* erklärt Bunge für Theile (Kraut) von einer noch nicht beschriebenen *Nepeta*-Art, wenigstens das was Dragendorff unter jenen Namen erhielt, während Palm darunter kleine Samen bekam, die er wahrscheinlich mit

10. *Churfa* verwechselt hat, welche Droge Dragendorff bekam und die Samen von der *Portulaca oleracea* betrifft, zumal diese den Angaben von Palm über seine *Sufa* gut entsprechen.

11. *Tatum* (Palm's Tatum) entspricht völlig den Früchten vom *Rhus Coriaria* L.

12. *Haklei Sie* sind schwarze *Myrobalanen* oder die unreifen Früchte verschiedener *Terminalia*-Arten. Palm hält es schwer zu ermitteln, ob diese Droge Früchte oder Wurzelknollen oder Samen seyen (!), und dies sagt er auch über

13. *Haklei Sard*, womit nach Dragendorff die Früchte von der *Terminalia Chebula* zu verstehen sind.

14. *Ballilya* (Palm's Ballilani) sind die *Myrobalanen* von der *Terminalia bellirica* Roxb.

15. *Omilja* (Palm's Omilo) sind die Früchte (*Myrobalanen*) von der *Emblica officinarum* Gaertn.

16. *Kisil Jousuruk* (Palm's Kisil Jujuriuk) ist der Same von der *Gratiola officinalis* L.

17. *Machmili Peischen* (Palm's Machmill pedschoen) ist wahrscheinlich die Frucht von *Helicteris Isora* L.

18. *Buschgunsch* (Palm's Busgunsch) betrifft die nachher aufgeführten und von Kröll analysirten „*Bucharischen Galläpfel*“,

während Dragendorff sie für die Pistazien-Galläpfel von der *Pistacia vera* erklärt.

19. *Dschauss Bavo* (Palm's Dschauss) scheint der innere Theil einer Palmenfrucht zu seyn, aber sicher kein Bohnen- oder Mimosensame, wofür ihn Palm anspricht.

20. *Sirawendi Mudacharadsch* (Palm's Sirauwant). Palm (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 333) vergleicht seine Droge theils mit den Knollen von der *Corydalis solida*, theils mit *Boletus cervinus* und theils mit *Lapides cancerorum*, und er vermag nicht zu entscheiden, ob es Knollen oder Wurzeln oder Früchte sind (!). Dragendorff bekam nur Knollen, für deren Ursprung er *Crocus edulis*, *Gladiolus edulis* und, wie Ludwig in einer zu Palm's Angaben hinzugefügten Notiz, auch *Pinellia tubifera* als möglichen Ursprung nennt. Palm hat seine Droge auch chemisch untersucht und darin 47,57 Proc. Stärke gefunden, auch 2,88 Procent Asche daraus erhalten.

21. *Saurin Dschan* (Palm's Saurinjean) sind die Hermodateln nach Planchon von *Colchicum variegatum* (Jahresb. für 1871 S. 23).

22. *Habbu Nil* (Palm's Habenill) ist der Same von *Pharbitis* s. *Convolvulus Nil* (Jahresber. für 1866 S. 67).

23. *Chilba Dona* (Palm's Hulba) sind die Samen von einer *Trigonella*-Art, etwas grösser, heller und bestäubter, wie der von *Tr. Foenum graecum*, die Bestandtheile und das Arom derselben fand Dragendorff aber damit übereinstimmend.

24. *Tuchmi reihan* (Palm's Tumreihan) sind die Samen einer Labiate, nach Bunge ziemlich entschieden von *Ocimum Basilicum*.

25. *Igir* ist von unserem Kalmus nur durch reicheres Arom und dunklere röthliche Farbe verschieden.

26. *Aussaurun* ist das Rhizom von einer *Valeriana*-Art, im Geruch und Geschmack mit unserer *Valeriana officinalis* übereinstimmend.

27. *Tuchmi Kosni* (Palm's Tochmae-Kossenae) sind die gelbbraunen Achenien einer *Synantheree*, nach Bunge aus der Gruppe der *Vernoniaceen* (*Vernonia chinensis*?).

28. *Kusti talch* (Palm's Costitarch) ist die zerschnittene Wurzel von der *Bryonia dioica*.

29. *Sipori* (Palm's Spora und Supora) sind die Samen einer Palme, wahrscheinlich einer *Areca*-Art, aber flacher und weniger conisch wie die von *Areca Catechu*, während Palm sie gerade von dieser *Areca*-Art ableitet.

30. *Katschul* (Palm's Katschür) betrifft die Central- und Lateralknollen von *Curcuma Zedoaria*.

31. *Sira* (Palm's Steppenkümmel) hat Dragendorff nicht erhalten, aber er ist geneigt, ihn für die Früchte von *Cuminum cyminum* anzusprechen.

32. *Kanapscha* ist nicht, wie Palm angibt, die Frucht von



*Cannabis sativa*, sondern die einer *Salvia*-Art, nach Bunge wahrscheinlich von *Salvia Sclarea*.

33. *Gulli Chairu* (Palm's Guilchairi) ist die Blüthe einer *Malvacee*, wahrscheinlich von *Althaea ficifolia*.

34. *Sirawandi Tavail* (Palm's Siravantitavill) ist die weisse oder männliche *Mandragora*, oder die Wurzel von der *Mandragora officinalis*.

35. *Bechi Badian* (Palm's Bichibadian) kann kaum etwas anderes als die Wurzelrinde der *Althaea officinalis* oder einer nahestehenden *Malvacee* (*Althaea ficifolia* oder *Alth. chinensis*?) seyn.

36. *Kaboba Dahauvo* (Palm's Chabobar) sind die Früchte von *Xanthoxylon piperatum* (Jahresb. für 1854 S. 74).

37. *Apchal* die Frucht von einer *Juniperus*-Art oder eines nahe verwandten Gewächses.

Diese Drogen gehören mithin sämmtlich der von Palm zuerst im Jahre 1870 mitgetheilten Reihe an, und über die, welche derselbe ihnen in der vorstehenden Uebersicht noch hinzugefügt hat, will Dragendorff in dem Maasse weiter berichten, als ihm dieselben zur Vergleichung zugehen, und ersucht er Jeden um Mittheilung derselben, wer dazu einmal Gelegenheit haben sollte.

Dagegen macht er noch einige Mittheilungen über die Beschaffenheit von *Opium* und *Rhabarber* im turkestanischen Arzneischatze und Handel.

Das *Opium* soll nach Palm aus Indien dorthin eingeführt werden, aber wahrscheinlicher gelangt es aus Persien dahin, wofür die charakteristische Farbe und die Form in Stangen spricht, und zu Chodchant nur eine Probe in tief schwarzen unregelmässigen Stücken bemerkt worden ist. Palm hat in einem solchen *Opium* in Stangen 12 bis 14 Proc. Morphin gefunden. Dragendorff hat unter seiner Aufsicht von Stud. Pharm. Würthner 2 Proben in Stangen a und b und die vorhin erwähnte Sorte in tief schwarzen Stücken c analysiren lassen und hat derselbe darin gefunden:

	a	b	b
Morphin	7,71	8,00	8,10 Proc.
Wasser	13,93	12,81	15,45 „
Unlösliches	22,4	20,40	12,60 „

Diese 3 Sorten waren von Petzholdt zu Chodchant (von der Probe a eine Stange von 13 Centimeter Länge zu 50 und von der Probe b zu 60 Kopeken) gekauft worden.

Hiernach erklärt Dragendorff das in Turkestan cursirende *Opium* für ziemlich gut und besser als man das persische *Opium* durchschnittlich erhalten könne, indem die in Europa davon untersuchten Proben durchschnittlich nur 3 Proc. Morphin herausgestellt hätten, welche er auch aus einem im Kaukasus vor einigen Jahren gekauften *Opium* erhalten habe. So hat sich dieses allerdings früher verhalten, aber seit einigen Jahren nicht mehr. (Jahresber. für 1862 S. 71 und für 1867 S. 106).



Die *Rhabarber* des turkestanischen Verkehrs fand Dragen-dorff schlecht und wahrscheinlich von *Rheum leucorrhizum* gewonnen. Die dorthier erhaltenen Stücke waren theils ungeschält und theils geschält, sehr leicht, im Innern sehr locker, arm an oxalsauren Kalk und an Cathartinsäure, im Geschmack recht schleimig und nur wenig bitter.

*Amerikanische Drogen.* Ueber einige bei uns nicht, aber in Nordamerika angewandte Arzneigewächse, nämlich über

*Cypripedium pubescens* etc.

*Cephalanthus occidentalis*

*Ilex Cassine* (Vergl. S. 206 dieses Berichts)

*Artemisia Ludoviciana*

*Picnanthemum linifolium* und

*Picnanthemum incanum*

sind von Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 193) verschiedene Mittheilungen gemacht worden, auf die ich hier bis auf Weiteres hinweisen zu können glaube, zumal über das *Cypripedium pubescens* etc. S. 159 und über *Ilex Cassine* S. 206 dieses Berichts bereits ein Weiteres referirt worden ist.

*Helenium.* Ueber die in Nordamerika vorkommenden und Niese-Kräuter genannten Arten dieser den Synanthereen angehörigen Gattung hat Bigelow (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 308) verschiedene, die Anwendung derselben betreffende Mittheilungen gemacht:

*Helenium autumnale* wächst überall in den Vereinigten Staaten von Maine bis Florida, Texas, New Mexico, Californien etc., und wird von Rafinesque als ein Fiebermittel bezeichnet. Das Pulver der ganzen Pflanze, besonders aber das der Blüten und Blätter ist ein beliebtes Niesemittel der Amerikaner.

*Helenium tenuifolium* ist ein auf Feldern und an Strassenrändern in den Staaten Mississippi, Louisiana und Arkansas häufig vorkommendes und gefürchtetes Gewächs, weil es sehr giftig ist. — Ein Weiteres darüber und über noch 7 andere *Helenium*-Arten muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

*Belladonna silvestre* (*Belladonna silvestris*) *de la Casa de Campo* ist, wie Ullersperger (Buchn. N. Repert. XXI, 421) aus einer spanischen Zeitschrift mittheilt, der Name einer Drogue, welche Madrider Herboristen als wahre *Atropa Belladonna* ausbieten und sogar von Apothekern dispensirt worden ist, bis den letzteren bekannt gegeben wurde, dass jene Drogue keine *Belladonna*, sondern

*Cucubalus bacciferus* sey und dass die echte *Atropa Belladonna* auf der *Casa de Campo* gar nicht wild wachse:

*Magnolia tripetala.* In dem Fruchthäuse und in dem Samen dieser nordamerikanischen *Magnoliacee* hat Procter (American Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 145) einen krystallisirbaren Körper gefunden und

*Magnolin* genannt. Derselbe gehört in die Reihe der neutralen und stickstofffreien Bitterstoffe und hat die meiste Aehnlichkeit mit *Liriodendrin*.

*Chenopodium Quinoa*. Ueber diese südamerikanische, *Quinoa* genannte *Chenopodinee* hat Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 281) verschiedene Mittheilungen gemacht, welche ihre Cultur und ihren Gebrauch betreffen.

*Bucharische Galläpfel*. Unter diesem Namen beschreibt Palm (Pharmac. Zeitschrift für Russland XX, 335) eine anscheinend neue Sorte von Galläpfeln, welche aus den Chanaten *Kokand*, *Chiva* und *Buchara* unter dem Namen *Busgunsch* in den Handel kommen. Nach der Beschreibung kommen sie am nächsten den Pistazien- und den Terpenthin-Galläpfeln (Jahresber. für 1852 S. 82), aber sie sollen weder diese noch sonst eine bekannte Galläpfelart seyn und sich von allen schon durch ihre Farbe unterscheiden, welche auf der einen Seite gelb und auf der entgegengesetzten gewöhnlich schön roth ist. Sie sind, wie die Galläpfel von Cassuvien, im Innern hohl, länglich, kugelförmig, kantig, zuweilen zu mehreren am Stengel sitzend und mit Blättern behaftet. Die meisten Exemplare zeigen ähnlich den asiatischen Galläpfeln eine kleine Oeffnung und im Innern befinden sich Eier und Larven von der *Aphis*-Art, die ihre Bildung hervorruft, welche aber noch eben so unbestimmt ist, wie der Baum, an dem sie dieselbe veranlasst. Die Hülle der Galläpfel ist mehrere Linien dick und leicht zerbrechlich.

Nach einer Analyse von U. Kröll enthalten sie 43,106 Proc. *Gerbsäure*, 3,030 Proc. *grünes Pflanzenwachs*, 16,000 Proc. *Zellstoff* und nicht quantitativ bestimmte Mengen von *Stärke* und nach Wachholder riechendes flüchtiges Oel (vergl. S. 233 sub Nro. 18 dieses Berichts.)

*Nüsse*. Ueber die so genannten und wohlbekannten Früchte, als *Mandeln*, *Wallnüsse*, *Haselnüsse*, *Cocosnüsse* von *Cocos nucifera*, *Kastanien*, *Muscatnüsse*, *Erdnüsse* etc. etc. hat Simmonds (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 958; 977; 1618 und 1038) eine sehr interessante Arbeit herausgegeben, welche den Gebrauch und die statistischen Verhältnisse abhandelt. Ueber die medicinischen Eigenschaften der *Cocosnüsse* hat auch Jackson (am angef. Ort S. p. 24) Ansichten ausgesprochen.

Mit einem befriedigenden Referat über die ausgedehnte Arbeit von Simmonds glaube ich diesen Bericht nicht weiter überfüllen zu dürfen, als er es doch schon ist, aber angeben will ich daraus die Resultate der von einem Ungenannten darin mitgetheilten Analyse der *Cocosnuss* (*Cocoa-nut*) wahrscheinlich aber wohl nur der Milch daraus:

Wasser	39,7	Zucker	3,6	Amygdalin	14,0
Oel	29,3	Albumin	0,5	Emulsin	1,1
Gummi	1,2	Holzfaser	9,5	Mineralkörper	0,2

100, weil dieselbe offenbar Irrthümer einschliesst, indem der Gehalt an Amygdalin kaum wahrscheinlich ist und, wenn dieser Körper darin doch wirklich vorkommen sollte, dann jedenfalls wohl nicht bis zu 14 Procent (!). Dann sind 9,5 Proc. Holzfaser in der Milch nicht wahrscheinlich und für die Früchte mit der Schale gewiss zu wenig.

*Gulal* ist nach Wiesner (Hager's Pharm. Centralhalle XIII, 350) eine carminroth gefärbte Stärke, wovon die Oesterr.-Ungarische Expedition nach Siam, China und Japan in den Jahren 1868 bis 1871 eine Portion aus Bombay mitgebracht hatte, wo man sie zum gleichzeitigen Färben und Appretiren von Zeugen etc. verwendet, ähnlich wie die von Colman & C. und Reckitt & Sons in England, und von Bestellmeyer zu Langenau in Württemberg gefärbten Stärke.

Wiesner glaubt, dass die Stärke zu dem *Gulal* von einer Curcuma-Art, vielleicht von der *Curcuma angustifolia* gewonnen werde und dass man derselben in einer Abkochung von Sappanholz (von der *Caesalpinia Sappan*) den rothen Farbstoff binden und sie sich dann absetzen lasse, indem Wiesner in dieser Weise eine völlig gleich beschaffene rothe Stärke herzustellen vermochte.

*Lo-kao*. Dieser auch unter dem Namen „*Chinesisches Grün*“ bekannter Farbstoff, welcher durch das nachher bekannte und weit leichter anwendbare schöne Anilingrün fast allgemein verdrängt worden ist, ist von Cloez & Guignet (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 103) chemisch untersucht worden. Es ist bekanntlich ein Präparat von einer *Rhamnus*-Art, nach Gilbee (Jahresb. für 1860 S. 228) vielleicht aus der Rinde von *Rhamnus cathartica*, und gingen die Verf. bei ihrer Untersuchung von der Ansicht aus, dass darin vielleicht ein eigenthümlicher Farbstoff vorkomme, welcher sich den bekannten Farbstoffen aus anderen *Rhamnus*-Arten anschliesse.

Der *Lo-kao* ist ein wahrer Lack, der viele Mineralstoffe (Kalkerde, Thonerde und wenig Eisenoxyd) und 9,4 Proc. Wasser enthält und beim Verbrennen 26,2 Procent Asche zurücklässt. Er löst sich wenig in kaltem Wasser, quillt aber in heissem Wasser auf und löst sich darin etwas reichlicher. Lässt man ihn mit Wasser eine Woche lang stehen, so erfährt er eine Art Gährung und die dann abfiltrirte Flüssigkeit hat eine dunkle grünlich blaue Farbe, während der Rückstand darauf mit heissem Wasser eine sehr intensiv violettrothe Lösung liefert. Diese Lösungen enthalten aber nicht den reinen Farbstoff, und um diesen daraus unverändert zu isoliren, behandelt man 100 Theile von dem *Lo-kao* mit einer Lösung von 100 Grammen kohlensaurem Ammoniak in 4 Liter Wasser 4 Tage lang kalt macerirend und unter Umschütteln von Zeit zu Zeit. Dann wird die entstandene dunkel blau grüne Lösung abfiltrirt und das Filtrat auf einem Wasserbade er-

hitzt, bis alles überschüssige Ammoniak ausgetrieben worden ist. Die Flüssigkeit ist nun blau und enthält eine Verbindung von Ammoniak mit dem Farbstoff der Lo-kao zu gleichen Atomen  $= \text{NH}_4 + \text{C}^{56}\text{H}^{66}\text{O}^{33}$ , welche als ein wahres Salz angesehen werden muss. Um dieselbe dann aus der Lösung rein zu erhalten, so versetzt man sie mit Alkohol, welcher die blaue in Wasser lösliche Verbindung niederschlägt und dagegen Zucker und andere fremde Körper aufgelöst erhält. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkohol ist sie nun fast chemisch rein, und man erhält davon aus der Lo-kao 60 Procent. Den neuen blauen Farbstoff darin nennen die Verff.

*Lokain.* Derselbe ist nach der Formel  $\text{HO} + \text{C}^{56}\text{H}^{66}\text{O}^{33}$  zusammen gesetzt, und sie betrachten ihn als eine schwache Säure, haben diese aber nicht isolirt und in freier Form characterisirt. Die Lösung der Ammoniak-Verbindung gibt mit anderen Erd- und Metallsalzen Niederschläge, welche als wahre Lacke angesehen werden können, während die neutralen Alkalisalze die Ammoniak-Verbindung unverändert daraus ausfällen, so dass sie sich nach dem Abfiltriren und Wegwaschen der Salze in Wasser völlig wieder auflöst, und wird sie mit im Ueberschuss zugesetzter verdünnter Schwefelsäure behandelt, so zersetzt sich das Lokain in Zucker, einen braun rothen Körper, den sie

*Lokaëtin* nennen und der sich abscheidet, und in noch einen dritten aufgelöst bleibenden Körper, daher das Lokain als ein Glucosid zu betrachten ist. Das Lokaëtin wurde nach der Formel  $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^{10}$  zusammengesetzt gefunden.

## II. Pharmacie.

### A. Allgemeine Angelegenheiten.

*Gewichte und Maasse.* Nach Hager's Pharmaceutischer Centralhalle XIII, 324 sind auf ein Gutachten der Normal-Eichungs-Commission die folgenden kurzen Bezeichnungen der Gewichte und Maasse eingeführt worden:

a) Bei Gewichten für		b) Bei Körpermaassen für	
Kilogramme	= Kg.	Kubikmeter	= Kbm.
Decagramme	= Dkg.	Hectoliter	= Hl.
Gramme	= G.	Kubikdecimeter (Liter)	= L.
Decigramme	= Dcg.	Kubikcentimeter	= Kbcm.
Centigramme	= Cg.	Kubikmillimeter	= Kbmm.
Milligramme	= Mg.		

## c) Bei Längenmaassen für

Kilometer = Km.

Dekameter = Dkm.

Meter = M.

Decimeter = Dcm.

Centimeter = Cm.

Millimeter = Mm.

## d) Bei Flächenmaassen für

Hektar = Ha.

Quadratdecameter (Ar) = A.

Quadratmeter = Qm. oder □m.

Quadratdecimeter = Qdcm. „ □dcm

Quadratcentimeter = Qcm. „ □cm.

Quadratmillimeter = Qmm. „ □mm.

Die im vorigen Jahresberichte S. 162 vorgeschlagenen Zeichnungen haben also keine Annahme gefunden.

*Siehe.* Zur Herstellung der Siebböden und Siebdeckel empfiehlt Enders (Archiv der Pharmacie CCI, 58) dieselben, anstatt aus dem kostbaren Pergament oder Leder, aus dem mindestens eben so haltbaren Pergamentpapier in folgender Art zu verfertigen:

Aus einem Stück des stärksten geglätteten Pergamentpapiers schneidet man ein kreisrundes Stück aus, dessen Radius um 1 bis 2 Zoll grösser ist, als der des betreffenden Siebbodenreifes, taucht dieses Stück in Wasser und streicht es auf einem vorher gut genässten Tische ganz glatt, wischt von der oberen Seite des Papiers das überflüssige Wasser gut ab, bestreicht sie mit dicker Gummilösung und legt ein entsprechend grosses Stück weisses Schreib- oder Filterpapier darauf, welches wiederum möglichst glatt gestrichen wird. Dieses Papier bestreicht man wiederum mit Gummilösung und legt darauf ein zweites eben so grosses Stück Pergamentpapier, welches wie das erste genässt und auf der Seite, welche auf das weisse Papier zu liegen kommt, abgetrocknet war. Das Ganze wird nun mit nassen Händen möglichst glatt gestrichen, wobei es nicht schadet, wenn einige kleine Falten bleiben, indem diese später vollständig wieder verschwinden. Der engere Reif des Siebbodens wird jetzt mit dicker Leimlösung bestrichen, das vorher mit einem Tuche abgetrocknete doppelte Pergamentpapier aufgelegt, der innen mit Leimlösung bestrichene weitere Reif darüber gezogen und an dem engeren Rande mit Hilfe kleiner Streifen von Weissblech befestigt. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ist der Siebboden straff und glatt, wie ein Trommelfell, und seine Haltbarkeit übertrifft bei Weitem die des weissen Leders. Ist der Siebboden sehr gross, so spannt man über seine Unterseite hinweg kreuzförmig einige Messingdräthe. — Wird einmal ein solcher Siebboden durchstossen, so kann man ihn in Wasser legen, nach dem Aufweichen die Papierlagen von einander abziehen und das Pergamentpapier noch zum Tectiren gebrauchen.

## B. Pharmacie unorganischer Körper.

### 1. Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

#### Oxygenium. Sauerstoff.

Der *Ozon* genannte gasförmige Körper, welcher seit seiner 1840 erfolgten Entdeckung von Schönbein sehr zahlreiche chemische und physiologisch-medicinische Forschungen veranlasste und dabei eben so wichtige als merkwürdige Verhältnisse herausstellte, worüber die vorhergehenden Jahresberichte immer alle dem Zweck derselben entsprechenden Resultate bis zum Jahr 1866 mitgetheilt enthalten, und von dem es bereits als sicher festgestellt betrachtet werden kann, dass er nur Sauerstoff in einer chemisch weit activeren (allotropischen) Modification ist, scheint nun selbst den wichtigen Arzneimitteln angereicht werden zu müssen, indem er in mehreren verschiedenen Formen und namentlich in einem damit imprägnirten Wasser besonders seit dem Jahr 1870 von Dr. Lender (Das atmosphärische Ozon, nach Messungen in Marienbad, Kissingen, Mentone, Meran und Wiesbaden. Separat-Abdruck aus Nro. 19 der „Deutschen Klinik von Göschen.“ Berlin 1872. Bei Reimer. S. 48) vielseitig erforscht und in zahlreichen Krankheitsfällen angeblich als ein so werthvolles Heilmittel befunden worden ist, dass er eine allgemeine Aufmerksamkeit erregt hat, und überhaupt einen Aufschwung der sogenannten Sauerstoff-Therapie englischer und französischer Aerzte zu einer Ozon-Therapie bekundet.

Die Bereitung der betreffenden Ozon-Präparate wurde dann alsbald auf Veranlassung und nach Vorschrift des Dr. Lender von der Firma Krebs, Kroll & C. in Berlin (Comptoir: Neue Rossstrasse Nro. 21) in die Hand genommen, und aus dem Etablissement derselben (Sauerstoff- und Ozon-Sauerstoff-Gas- und Wasser-Fabrik: Manteuffelstrasse Nro. 28) zum Ankauf in beliebigen kleineren und grösseren Mengen offerirt a) ein *Ozonwasser* in zweierlei Concentrationsgraden, welche wir

*Aqua ozonata* nennen und davon die stärkere Art mit Nro. 1 und die schwächere mit Nro. 2 bezeichnen können und b) ein *Sauerstoffwasser*, welches ein mit Sauerstoffgas imprägnirtes Wasser zu seyn scheint und darnach

*Aqua oxygenata* genannt werden kann, zugleich mit den für die medicinische Anwendung erforderlichen Utensilien, nämlich einen *Inhalations-Aparat* für  $1\frac{1}{2}$  Rthlr., einen *Ozonverstäuber* für 1 Rthlr. und einen *Ozonometer* nach Lender für 2 Rthlr., so wie auch einer *Prüfungsflüssigkeit* (eine Lösung von 1 Theil Jodkalium in einem dünnen aus 1 Theil Stärke und 999 Theilen Wasser bereitetem Kleister) des Ozonwassers für 5 Gr., und den auf alle



medizinischen Verhältnisse sich beziehenden Schriftstücke von Dr. Lender unter den Titeln: *Point douloureux Valleix* für 15 Gr. — *Unreines Blut und seine Reinigung* für 18 Gr. — *Leben und Wirken* Ludwig Böhm's für 20 Gr. — *Sauerstoff und Ozon-Sauerstoff* für 6 Gr. — *Giftstoffe und Arzneikörper der Luft* für 5 Gr. — *Zur Bedeutung der Kohlensäure* für 2½ Gr. und *Atmosphärisches Ozon* für 10 Gr. — In dem genannten Etablissement stehen auch *Inhalatorien* für Sauerstoffgas und Ozon-Sauerstoffgas (mit Ozon gemischtes Sauerstoffgas?), so wie auch *elektrische Apparate* zur Benutzung an Ort und Stelle aufgestellt.

Die beiden Ozonwasser und das Sauerstoffwasser werden aus der Fabrik zu 325 Grammen in Flaschen mit Glasstöpseln abgegeben, jede Flasche von dem

Ozonwasser Nro. 1 für 17½ Gr.

Ozonwasser Nro. 2 „ 10 Gr.

Sauerstoffwasser „ 2½ Gr.

Das Ozonwasser Nro. 1 soll 0,5 und das Nro. 2 nur 0,25 Volumprocente Ozongas enthalten. — Für die Stadt Berlin sind diese Preise um ¼ niedriger. Wiederverkäufern wird, wenn sie von dem Ozonwasser Nro. 1 wenigstens 50 und von dem Nro. 2 mindestens 100 Flaschen auf einmal beziehen, ein Rabatt von 33⅓ Procent, bei geringeren Quanten aber nur von 25 Procent zugebilligt. Verpackung und Stöpselflaschen werden von der Fabrik zurückgenommen und angemessen vergütet. Apotheker und Kranken-Anstalten können auch Flaschen mit 10 Pfund von dem Ozonwasser Nro. 1 für 4 und von dem Nro. 2 für 2½ Rthlr. beziehen und diese grössere Menge in selbst gehaltene Stöpselflaschen zu 325 Grammen vertheilen, wobei aber zu beachten ist, dass dieses an einem kühlen, luftigen und nicht der Sonne ausgesetzten Ort geschehe, dass die kleineren Flaschen bis an den Stöpsel ganz angefüllt werden, dass man dieselben dann sofort mit ihrem Stöpsel verschliesst und stehend an einem dunklen und kalten Ort verwahrt, unter welchen Umständen das Wasser sich dann so haltbar zeigen soll, um Depots davon errichten zu können.

[Heintz — Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 495 — hat jedoch das Ozonwasser selbst bereitet und gefunden, dass der Gehalt an Ozon darin sehr rasch verschwindet (ob nun durch Verflüchtigung oder durch Verwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff oder des Wassers in Wasserstoffsuperoxyd, ist nicht hinzugefügt worden) und dass es für die Conservirung zweckmässig ist, die Flaschen vor dem Eingiessen erst mit ozonhaltigem Sauerstoffgas zu erfüllen.]

In der Ankündigung von Krebs, Kroll & C. sind auch noch andere, aber eigentlich nur Aerzte interessirende Angelegenheiten besprochen worden, welche in der Beilage zu Nro. 48 des „Pharmaceutischen Central-Anzeigers vom 12. Nov. 1872.“ nachgelesen werden können.

Sehr bald darauf hat ferner die Firma Grell & Radlauer (Apotheker in Berlin: Oberwasserstrasse Nro. 12) unabhängig von



Dr. Lender eine Fabrik errichtet, um mit der von Krebs & Kroll in Concurrenz zu treten und dieselben Ozonpräparate (Pharmaceut. Central-Anzeiger vom 12. Oct. 1872) zu ähnlichen Preisen zu liefern.

Ganz abgesehen von dem vielleicht noch nicht ganz sicher gestellten medicinischen Werth dieser Ozonpräparate sind übrigens beiden Firmen mancherlei Schwierigkeiten entgegen getreten, um bei Aerzten, Apothekern etc. die nöthige Ueberzeugung zu begründen, dass ihre Präparate auch wirklich das seyen, wofür sie dieselben ausgeben, und scheint darin die Firma Krebs & Kroll etwas glücklicher gewesen zu seyn, theils wegen der Betheiligung von Dr. Lender bei ihrer Fabrikation und theils wegen des Vertrauens auf die Chemiker, welche von beiden Firmen zu Hülfe gezogen wurden und sich dann gutachtlich darüber geäußert haben.

Anfangs glaubte man den Ozonwassern ohne Weiteres kein Vertrauen schenken zu können, weil das Ozongas von Schönbein etc. als in Wasser ganz oder fast unlöslich bezeichnet worden war (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVI, 505). Als man aber dann aus den früheren Angaben von Soret (Poggend. Annalen 1863 CXVIII, 623), von Houzeau (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XV, 178) etc. erfahren hatte, dass das Ozongas doch wirklich von Wasser nicht unerheblich absorbirt werde, ging man zur Prüfung der Präparate aus beiden Fabriken über:

In dem Ozonwasser von Grell & Radlauer fand Prof. Ludwig in Wien (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 94) keine Spur von Ozon, welches Resultat dann Grell & Radlauer (das. S. 101) daraus zu erklären suchten, dass das dazu angewandte Ozonwasser aus einer Niederlage entnommen sey, worin es zufällig durch längeres Lagern verdorben wäre. Diese Firma hatte dann ihr Ozonwasser an Prof. Ludwig in Jena, Prof. Sonnenschein und andern Chemikern in Berlin mit der Bitte übergeben, dasselbe auf Ozon zu prüfen und zu begutachten, und nach den Angaben von Grell & Radlauer (am angef. O. und das. 136, so wie im „Pharmac. Central-Anzeiger 1872 S. 115) haben ihnen dieselben ein reines und an Ozon reiches Präparat bezeugt. In dem „Archiv der Pharmacie CCI, 564“ gibt Ludwig jedoch an, dass er darin nur sehr wenig und weit weniger Ozon als in dem Ozonwasser von Krebs & Kroll gefunden habe. Hierauf erschien im „Pharmac. Central-Anzeiger 1872 S. 129“ ein Artikel von Krebs & Kroll, worin gesagt wird, dass die in Berlin beobachteten glänzenden Erfolge nur mit ihrem nach Lender's Vorschrift dargestellten Ozonwasser erzielt worden seyen, und das. S. 163 ein Artikel von Dr. Höpner, welcher dasselbe ausspricht, aber mit der Vorbemerkung, dass es unter dem Namen „Ozonwasser“ zwei grundverschiedene Fabrikate gebe, welche Artikel von Grell & Radlauer (Bunzl. Pharm. Zeitung XVII, 550) dann so aufgefasst wurden, als wenn nur das Ozonwasser von Krebs & Kroll ärztlich zu empfehlen sey, und daher als ungerechtfertigt zurückgewiesen wurden.

Ein ähnliches Schicksal hat aber auch das Ozonwasser von Krebs & Kroll erfahren. Kremer (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 2) fand darin nur eine geringe und nicht bestimmbare Menge von Wasserstoffsuperoxyd, aber durchaus kein Ozon, und in 1 Liter des Sauerstoffwassers fand er 119,1 Cub.-Centimeter Sauerstoffgas, 21,8 C.-C. Stickgas und 25,6 C.-C. Kohlensäuregas, woraus Lender (H. Pharmac. Centralhalle XIII, 33) folgert, dass Kremer ein altes Ozonwasser und ein kohlensäurehaltiges Sauerstoffwasser, wie es früher beliebt gewesen wäre, aber jetzt nicht mehr fabricirt werde, vorgelegen hätten. Böttger (Buchn. N. Repert. XXI, 51 und 181) vermochte ebenfalls kein Ozon darin aufzufinden, aber dafür eine geringe Menge von einer Säurestufe des Stickstoffs, vielleicht von  $\text{NO}^4$ . In Folge dieser Resultate wurde das Ozonwasser der Firma Krebs & Kroll von Böttger und besonders vom Oberstabsarzt Dr. Waldmann (Was sind und wie wirken Sauerstoff- und Ozonsauerstoff-Inhalationen? - Berlin 1872. Bei A. Hirschwald) für einen Geheimmittelschwindel oder als auf Selbsttäuschung beruhend erklärt, nachdem Reinsch und insbesondere oft wiederholt Hager (Centralhalle XI, 469; XII, 142 und XIII, 2) die Ozontherapie und ihre Mittel als Ozonschwindel gebrandmarkt hatten. Nun aber wandte sich Krebs & Kroll (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 33) an Prof. Hoffmann in Berlin, der ihnen dann 3 auswärtige Professoren der Chemie: Carius in Marburg, Babo in Freiburg und Soret in Genf zur Prüfung und Beurtheilung ihres Ozonwassers vorschlug, welches sie nun denselben und ausserdem auch noch Prof. Ludwig in Jena mit jenen Ansuchen zustellten. Ludwig und Carius sind diesem Ansuchen nachgekommen, und zwar der Letztere mit einem die Firma Krebs & Kroll so rechtfertigenden Weise, dass Hoffmann schon damit die Frage als erledigt ansieht und dass die beiden anderen Chemiker vielleicht ihr Gutachten für nicht mehr nöthig erachtet zu haben scheinen, wenigstens ist Ref. darüber nichts bekannt geworden.

Ludwig (Archiv der Pharmacie CCI, 563) hat wirklich Ozon darin gefunden und die Reactionen daher mitgetheilt, die Quantität desselben aber nicht bestimmt, sondern nur berichtet, dass sie weit grösser sey als in dem Ozonwasser von Grell & Radlauer.

Carius (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 100 und Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin V, 520) ist zu demselben Resultat gekommen, aber er hat auch die Quantität des Ozons darin bestimmt und nachgewiesen, dass reines Wasser noch mehr Ozongas absorbiren kann, als er in Krebs & Kroll's Ozonwasser Nro. 1 fand.

In der ersten Abhandlung legt Carius die Resultate von Versuchen mit dem erhaltenen Ozonwasser vor, welche völlig sicher ausweisen, dass dasselbe wahres Ozon enthält, dagegen von Säurestufen des Stickstoffs und von Wasserstoffsuperoxyd keine nachweisbare Spur:

1. Zeigte das Wasser den unverkennbaren phosphorischen Geruch des Ozons sehr stark.

2. Aus einer Lösung von Jodkalium schied das Wasser so reichlich Jod ab, dass sie dann durch Stärkekleister tief dunkelblau wurde. Auch färbte sich Jodkalium-Stärkepapier in der Luft über dem Ozonwasser rasch blau. — In der zweiten Abhandlung bemerkt Carius hierzu noch, dass das abgeschiedene Jod und mit demselben auch die blaue Färbung der Stärke durch dasselbe bald wieder verschwinde, wenn das Ozon im Ueberschuss vorhanden ist, indem dadurch das Jod zu Jodsäure oxydirt werde.

3. Mit einer Thalliumoxydullösung versetzt schied es nach einiger Zeit braunes Thalliumoxyd aus. Auch wurde ein mit Thalliumoxydul imprägnirtes Papier in dem Gase über dem Ozonwasser bald braun. Sowohl in dem Wasser als auch in dem Gase darüber wurde Bleipapier gebräunt, Schwefelbleipapier und Indigo entfärbt etc.

4. Blaues Lackmuspapier zeigte sich in dem Wasser nach 15 Minuten völlig entfärbt, nachdem es kurz vorher gelblich röthlich geworden war, ohne dass eine diese Färbung bewirkende Säure erkannt werden konnte. — Guajacharzinctur wurde durch das Ozonwasser tief blau gefärbt.

5. Aethyläther mit 100 C.-C. Ozonwasser und etwas Kalibichromat nahm keine erkennbare blaue Färbung an, wodurch sich die Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd bekundete.

6. Blattsilber zerfiel in dem Ozonwasser innerhalb 3 Tagen langsam zu schwarzem Silbersuperoxyd.

In der zweiten Abhandlung führt Carius die Resultate seiner wissenschaftlichen Versuche über das Ozon an, (wie sie gleich nachher vorkommen werden) und am Schlusse derselben die Quantitäten von Ozon vor, welche er analytisch in 2 Proben verschiedener Sendungen des Ozonwassers von Krebs & Kroll analytisch constatirt hat:

Er fand nämlich in 1000 Cub.-Centim. bei 0° und 0<sup>m</sup>,76 Druck von der einen Probe 4,45 und von der anderen Probe 4,06 Cub.-Centm. Ozongas, welche Resultate nur ein wenig niedriger sind, als Krebs & Kroll in ihrer Ankündigung für das Ozonwasser Nro. 1 angaben.

Ist nun aber das Ozonwasser wirklich reines Wasser mit jener Menge oder bei dem Nro. 2 mit nur halb so viel Ozongas imprägnirt, so kann die

*Bereitung* einfach nur darin bestehen, dass man Ozongas herstellt und damit ein reines Wasser bis zu jenem Grade sättigt, was übrigens leichter gesagt wie ausgeführt werden kann, und kostbarer wird, als man auf dem ersten Blick glauben könnte. Wie die beiden Firmen dabei verfahren, ist von ihnen weder speciell noch sicher verrathen worden, und so lange, wie sie das Verfahren nicht angeben und gewissenhaft verfolgen, bleiben ihre Präparate der Natur nach wohl bekannte Specialitäten. Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 470) gibt an, dass Krebs & Kroll



durch Erhitzen eines Gemisches von 10 Pfund Chlorkalk und 1 Pfund Cuprum nitricum mit 10 Pfund Wasser im Wasserbade 14 Cubicfuss *Sauerstoffgas*, und durch Erhitzen von 1 Pfund Kalibichromat mit 2 Pfund rauchender Schwefelsäure im Sandbade 3 Cubicfuss *Ozongas* erzielen, welche Productionsweisen immerhin noch richtig seyn können, zumal Lender (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 33) angibt, dass eine elektrolytische Bereitung des Ozons zur Zeit zu theuer komme und eine elektrische Erzeugung sich noch im Stadium der Versuche befinde, ohne jene Methoden zu erwähnen. Nun mag dass mit Chlorkalk etc. resultirende Sauerstoffgas nach dem Waschen mit Wasser für die vorliegenden Zwecke immerhin rein genug seyn, aber das aus Kalibichromat etc. erhaltene Gas kann sicherlich nicht als reines Ozongas angesehen werden.

Das gasförmige Ozon kann nämlich nur aus Sauerstoffgas durch eine sogenannte allotropische Verwandlung hervorgehen, wobei das letztere eine Condensation um  $\frac{1}{3}$  erfährt und das Ozongas daher nach Soret (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. V, 154) 1,658 spec. Gewicht erlangt. Diese Umänderung erfährt das Sauerstoff bekanntlich durch zahlreiche Einflüsse, namentlich durch Reibungselektricität; durch Inductionselektricität; durch organische Körper (namentlich Terpenhinöl); durch Phosphor; bei der elektrolytischen Ausscheidung aus Wasser, besonders nach dem Versetzen mit  $\frac{1}{6}$  Schwefelsäure oder besser Schwefelsäure und Chromsäure; bei Oxydationen; bei Verdunstungen namentlich von Salzlösungen — in Folge dessen v. Gorup-Besanez (Annal. der Chem. und Pharmac. CLXI, 232) kürzlich in der Luft nahe bei Gradirhäusern entschieden Ozon nachzuweisen vermochte — etc. etc. Das von Schönbein, Houzeau, Meissner etc. als eine dritte Modification von Sauerstoff so viel besprochene *Antozon* entsteht nach Engler & Nasse (Annal. der Chem. und Pharmac. CLXIV, 215) bei diesen Einflüssen nicht, dasselbe existirt nach denselben überhaupt nicht, und was man dafür angenommen hat, soll Wasserstoffsuperoxyd seyn, welches allerdings secundär aus Wasser und Ozon unter Umständen entstehen kann, die das Ozon zu gewöhnlichem Sauerstoff zu reduciren vermögen.

Nun ist es noch Niemanden gelungen, durch irgend einen dieser Einflüsse das gesammte Sauerstoffgas völlig in Ozongas zu verwandeln, sondern immer nur einem verhältnissmässig kleinen, nie constanten und bei mehreren Einflüssen selbst sehr geringfügigen Theil nach. Die grössten Mengen scheinen Houzeau (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. XV, 177) mit seinem elektrischen *Ozonisator*, und Carius (am angef. O.) bei der elektrolytischen Ausscheidung des Sauerstoffs aus Wasser nach Soret's Operationsweise bekommen zu haben. Der Erstere bekam ein Sauerstoffgas, welches in 1 Liter 60 bis 120 Milligrammen Ozon enthielt; und der Letztere bekam bei 2 Versuchen ein Sauerstoffgas, welches nach der einen Darstellung 0,929 und nach der zweiten 1,211 Volum-Procente Ozongas enthielt.

Was wir also zum Inhaliren und dem Wasser für die Absorption überhaupt zu bieten vermögen, ist ein so mit unverhältnissmässig vielem Sauerstoffgas verdünntes Ozongas, deren relativen Verhältnisse wir noch nicht in der Gewalt haben, und von denen Wasser dann nicht bloss das Ozongas, sondern zugleich auch ein wenig Sauerstoffgas aufnimmt. Als nun Carius das von ihm erzielte Gemisch 3 Mal nach einander bei  $+2$  bis  $4^{\circ}$ , unter dem gewöhnlichen Druck von  $0^m,76$  und bei Verhinderung des Zutritts der Luft 2 bis 3 Stunden lang so langsam durch reines Wasser hatte durchgehen gelassen, dass jede Secunde wenigstens eine Blase eintrat, hatte er 3 Ozonwasser vor sich, worin er auf  $0^{\circ}$  berechnet für 1000 Cub.-Centim. Wasser 5,11, 4,24 und 3,86 Cub.-Centim. Ozongas (der Reihe nach 0,0109, 0,0091 und 0,0083 Grammen entsprechend) fand, wovon also die erste Portion mehr und die letztere Portion weniger Ozon wie das Ozonwasser von Krebs & Kroll enthielt. — Die Bestimmung des Ozons darin geschah auf die Weise, dass er Jodkaliumlösung dazu setzte, das durch das Ozon daraus abgeschiedene Jod nach Bunsen's Verfahren titirend bestimmte und nach diesem den Gehalt an Ozon berechnete.

Man sieht also, dass das Wasser neben etwas Sauerstoff selbst unter gleichen Umständen nicht jedesmal gleich viel Ozongas absorbiert, und dass man die Menge desselben, wenn man sie constant haben will, nach jeder Bereitung justiren muss.

Das von Carius erhaltene Ozonwasser zeigte übrigens vollkommen dieselben Eigenschaften und Reactionen, wie er sie bei den Präparaten von Krebs & Kroll bekam, und wie sie im Vorhergehenden angegeben worden sind. An der Luft verlor das Ozonwasser bald seinen ganzen Gehalt an Ozon, anscheinend ganz unverändert, denn als Carius etwas Ozonwasser in ein grösseres Gefäss goss und dieses verschloss, konnte er bald nachher in der Luft darüber alle Ozon-Reactionen erhalten. Zum Aufbewahren müssen daher die Flaschen ganz angefüllt und mit Glasstöpseln (nicht Korkstöpseln) gut verschlossen werden, wie auch Krebs & Kroll fordern.

Ref. glaubte den Artikel *Ozon* ganz historisch und theoretisch abhandeln zu sollen, bis einmal sich die Ozon-Therapie völlig bewährt hat und Apotheker darnach Veranlassung bekommen könnten, die Ozonpräparate selbst herzustellen. Wer sich aber schon jetzt damit beschäftigen will, findet die practische Seite in den citirten Abhandlungen von Soret, Houzeau und von Carius. Auch hat Boillot (Compt. rend. LXXV, 214) einen vielleicht zweckmässigen Apparat zur partiellen Verwandlung des Sauerstoffgases in Ozon angegeben.

Wegen der umständlichen Bereitung dürften es Apotheker, von denen man die beiden Ozonwasser und das Sauerstoffwasser zu dispensiren verlangen würde, jedoch wohl vorziehen, wenigstens die beiden ersteren aus einer der genannten beiden Fabriken in Berlin zu beziehen und dabei zu ihrer Rechtfertigung nach vor-



stehenden Erörterungen beobachten müssen 1) dass sie jeden neuen Bezug genau prüfen, ob der richtige Gehalt an Ozon vorhanden ist und keine fremden Körper (Schwefelsäure, Salzsäure, Wasserstoffsuperoxyd etc.) darin vorkommen; 2) dass sie es nur in Glasflaschen mit Glasstöpseln kaufen und diese stehend an dunklen und kalten Stellen aufbewahren, und 3) dass sie jedes Mal nur kleine Mengen für kurze Zeit beziehen.

#### Hydrogenium. Wasserstoff.

*Aqua nivalis.* Die Ursachen, warum man im *Schneewasser* bisher bald mehr bald weniger und selbst auch kein Ammoniak gefunden hat, sind von Vogel (Buchn. N. Repert. XXI, 329) einer genaueren Prüfung unterzogen, woraus hervorgeht, dass der Gehalt an Ammoniak und die Quantität desselben von mehreren Verhältnissen abhängig ist, und dass es darin auch wohl mal ganz fehlen, aber auch in sehr veränderlichen Mengen vorkommen kann, abhängig namentlich 1) von der *Temperatur*, indem er z. B. in einem bei  $-15$  bis  $-19^{\circ}$  gefallenen Schnee gar kein, dagegen in einem bei  $-3^{\circ}$  gefallenen Schnee kleine Mengen von Ammoniak aufzufinden im Stande war, und 2) von der *Gelegenheit* des Schnee's nach seinem Niederfallen und Aufthauen das Ammoniak aus der Luft etc. aufnehmen zu können; so konnte er in einem völlig ammoniakfrei befundenen Schnee nach seinem Schmelzen und 24stündigen Stehen in einer offenen Schale schon einen Gehalt an Ammoniak bestimmt nachweisen; er konnte ferner in einem Schnee, der kaum Spuren von Ammoniak zu erkennen gegeben hatte, je nachdem er auf einem gedüngten Boden oder auf einer Wiese oder auf einem Zinkdache gelegen, 12 Centigrammen bis nur 4 Milligrammen Ammoniak finden.

*Aqua fontana.* Ueber die im vorigen Jahresberichte S. 240—246; 249 und 263 ganz ausführlich erörterte Reinigung des *Trinkwassers* durch Eisenchlorid und basisch schwefelsaures Eisenoxyd von Gunning, Krecke, Monsel und Moddermann hat sich jetzt auch Dragendorff (The Pharmacist and chemical Record. Chicago. V, 77) ausgesprochen, um dann darin eine versuchte aber eben nicht erfolgreicher befundene Verbesserung einzuführen. Er sucht die Wirkung ungefähr ebenso, wie Gunning aus einer Umsetzung des Eisenchlorids mit Wasser oder des basisch schwefelsauren Eisenoxyds einerseits in freie Salzsäure oder Schwefelsäure und andererseits in colloidales Eisenoxyd zu erklären, welches letztere dann zu gewöhnlichem Eisenoxyd umgewandelt und abgeschieden werde, dabei in Folge einer kräftigen Flächen-Anziehung (ganz ähnlich, wie beim Klären trüber Flüssigkeiten durch Eiweiss in der Siedhitze das coagulirende und sich ausscheidende Eiweiss alle trübe machenden Substanzen einschliesst) sowohl die von dem Wasser gelösten als auch die darin suspendirten (Vibrien, Amäbae, etc. etc.) organischen Körper einschliesse und mit niederreisse. Das Paradoxe darin haben uns nun aber schon

Krecke und Moddermann durch die Nachweisungen ganz anschaulich aufgeklärt, dass sich die Eisensalze nicht auf eigne Kosten in *freie Säuren* und colloidales Eisenoxyd umsetzen, sondern dass es die kohlensauen Salze von Ammoniak, Kalk und Magnesia sind, welche in ganz gewöhnlicher Art aus den Eisensalzen die Säure binden und colloidales Eisenoxyd hervorbringen, und dass dieses dann durch die Salze in dem Wasser in gewöhnliches sich ausscheidendes Eisenoxyd verwandelt wird. Dragendorff hat unsere Kenntnisse darüber aber in so fern erweitert, dass er mit Versuchen nachweist, dass durch die Eisensalze in der angeführten Art allerdings *alle* in dem Wasser suspendirten Substanzen von dem Eisenoxyd eingeschlossen und zum raschen Absetzen gebracht werden, dasselbe aber mit den in dem Wasser wirklich gelösten organischen Substanzen nur theilweise erfolgt, und dass, wenn auch diese gänzlich daraus entfernt werden sollen, eine so grosse Menge von den Eisensalzen zugesetzt werden müsse, um diese Art der Reinigung eines Trinkwassers für die Praxis völlig unmöglich zu machen. — Von der Ansicht geleitet, dass vielleicht die bei der von Gunning angenommenen Spaltung der Eisensalze auftretende freie Säure hinderlich seyn könnte, und dass der weiter unten bei den Eisenpräparaten nach Dragendorff besprochene „Liquor Ferri dialysati“ wegen seiner Zersetzbarkeit durch kohlensaurem Kalk etc. bessere Dienste thun werde, versuchte Dragendorff diesen Liquor, befand denselben aber, wie auch nach den Erklärungen von Krecke und Moddermann vorherzusehen, kaum etwas mehr leistend.

#### Sulphur. Schwefel.

Die Löslichkeit des *Schwefels* in einer Lösung von 5,6 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron in 94,4 Theilen Wasser und in Leinöl. bei verschiedenen Temperaturen ist von Pohl (Wittstein's Vierteljahresschrift XXI, 140) untersucht worden.

Von der genannten *Sodalösung* wird bis zu  $+25^{\circ}$  noch kein Schwefel aufgenommen, und bei  $+100^{\circ}$  vermag sie nur 0,0676 Proc. von ihrem Gewichte aufzulösen. Wittstein bemerkt dazu in einer Notiz, dass eine concentrirte Sodalösung ganz anders (d. h. ungleich reichlicher lösend) wirke, so dass er darauf schon früher eine Bereitung der Schwefelleber auf nassem Wege habe gründen können.

Von dem *Leinöl* dagegen lösen 100 Gewichtstheile auf:

0,630	Theile Schwefel bei	$+25^{\circ}$
1,852	„ „ „	$+60^{\circ}$
2,587	„ „ „	$+95^{\circ}$
4,935	„ „ „	$+135^{\circ}$
9,129	„ „ „	$+160^{\circ}$

Die unter  $+140^{\circ}$  entstehenden Lösungen sind im Ansehen von dem Leinöl nicht verschieden, aber von da an färbt sich das Oel in dem Maasse, als es mehr Schwefel löst, allmählig dunkel-



braun, im durchfallenden Lichte roth erscheinend, indem es zugleich auch dickflüssiger wird. Diese Färbungen sucht Pohl aus der bekannten Veränderung des Schwefels zu erklären, welche derselbe für sich beim Erhitzen bis zu  $+160^{\circ}$  erfährt, indem er durch Lösen eines bei dieser Temperatur roth gewordenen Schwefels bei  $+50^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$  in Leinöl eine Lösung bekam, die schon sogleich jene Farbe hatte, welche mit gewöhnlichem Schwefel erst bei  $+140$  und darüber eintrat. — Das officinelle

*Oleum Lini sulphuratum* ist übrigens ein Beispiel, das das Leinöl etwa doppelt so viel Schwefel aufnehmen kann, wenn man das Erhitzen hinreichend lange fortsetzt, indem für dieses Präparat 3 Theile Schwefel in 16 Theile Leinöl gelöst werden sollen, wobei aber offenbar auch eine chemische Einwirkung des Schwefels auf das Leinöl hinzukommt, welche noch nicht genügend aufgeklärt worden ist.

*Acidum sulphuricum.* Die gegenwärtige Fabrikation der Schwefelsäure im Grossen in verschiedenen Etablissements ist von Hasenclever (Bericht der deutsch. chem. Gesellschaft in Berlin V, 502—508) ausführlich und mit einigen Resultaten eigener Versuche beschrieben worden. Als Gegenstand der technischen Chemie kann ich hier nur darauf hinweisen und will ich daraus nur hervorheben was Hasenclever in Betreff der Verdunstung der Säure in Gefässen von Blei gefunden und mitgetheilt hat.

Die aus den sogenannten Bleikammern hervorgehende verdünnte Schwefelsäure muss bekanntlich für den Handel durch Verdunsten bis zu einem specif. Gewicht von etwa 1,835 entwässert werden. Bis zu einem specif. Gewicht von etwa 1,7 geschieht dieses Verdunsten in aus Blei verfertigten Apparaten und erst von da an in Gefässen von Platin oder Glas, und ist es dabei ein grosser Uebelstand, dass jene Apparate von Blei mehr oder weniger stark angegriffen und zerstört werden und zwar unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, welche bei Ueberhitzung selbst ein starkes Aufschäumen bewirken können, so wie auch unter Abscheidung von Schwefel und zuweilen auch von Schwefelarsenik.

In dieser Beziehung hat nun Hasenclever gefunden, dass das Blei um so leichter und stärker auf die Säure einwirkt, je reiner und weicher dasselbe ist. Denn als er ein Blei, welches 99,9941 Blei und folglich nur wenige Promille Silber, Kupfer, Antimon und Eisen enthielt, mit chemisch reiner Schwefelsäure von 1,598 in einem Kolben erhitze, begann die Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff schon bei  $+40^{\circ}$ , bei  $+80^{\circ}$  war dieselbe sehr deutlich und dann steigerte sie sich mit der zunehmenden Erhitzung, während dieselbe Säure mit dem Blei, nachdem es mit etwas Antimon zusammengeschmolzen worden war, erst bei  $+85^{\circ}$  eine so schwache Gasentwicklung hervorzurufen begann, dass sie auch bei  $+100^{\circ}$  noch kaum bemerkt werden konnte und dann erst bei  $+140^{\circ}$  stärker wurde. Der Schwe-

felsäure-Fabrikant dürfte davon wohl bald eine selbstverständliche vortheilhafte Anwendung machen.

### Stibium. Antimon.

*Stibium arsenicicum* =  $\text{Sb} + \text{As}$ . Für die Bereitung des *arseniksauren Antimonoxys* gibt jetzt Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 180), nachdem er dasselbe schon einmal (Jahresb. für 1867 S. 204) abgehandelt hat, eine andere von der früheren verschiedene Methode an, und zwar wie folgt:

Man fällt Liquor Stibii chlorati mittelst einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, wäscht das ausgeschiedene Antimonoxyd zuerst mit verdünnter warmer Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit Wasser völlig aus, löst davon nach dem Trocknen 16 Grammen in einem kurzhalsigen Kolben mit 40 Grammen einer reinen 25procentigen Salzsäure unter Erhitzen bis fast zum gelindem Kochen und Verdunsten eines Theils des vorhandenen Wassers völlig klar auf, lässt erkalten, und fügt kleine Stückerhen von krystallisirtem kohlensauren Natron hinzu, bis dadurch eine schwache permanente Trübung entstanden ist. Daneben bereitet man eine Lösung von 12 Grammen entwässerten arseniksaurem Natron ( $= \text{Na}_2\text{HAs}$ ) in etwa 120 Grammen reinem Wasser, und tröpfelt nun in diese jene Antimonchlorürlösung unter stetem Umrühren, wobei ein weisser Niederschlag entsteht, den man sich  $\frac{1}{2}$  Tag lang absetzen lässt und, nachdem dann die geklärte Flüssigkeit davon abgossen worden, auf ein Filtrum bringt, worauf man ihn nun so lange mit *kalt*em Wasser auswäscht, bis dasselbe nach dem Durchgehen nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, in einer Wärme von  $+50$  bis  $60^\circ$  trocknet und zerreibt.

Das richtige Präparat ist nun ein schneeweisses schweres Pulver, welches der Formel entsprechend 56 Proc. Antimonoxyd und 44 Proc. Arseniksäure enthält.

Die Neutralisirung der Lösung von Antimonchlorür ist nöthig, weil sonst ein Theil des Präparats gelöst bleibt und das gefällte einen relativ grösseren Gehalt an Antimonoxyd bekommt, als der Formel entspricht. Ebenso darf man die Lösung des arseniksauren Natrons nicht zu der Antimonchlorür, sondern diese zu jener und zwar tropfenweise unter stetem Umrühren setzen, weil das Präparat sonst ebenfalls einen zu grossen Gehalt an Antimonoxyd bekommt, wie z. B. von 63 Procent, wenn man beide Flüssigkeiten auf einmal vermischt. Durch Auswaschen des Präparats mit *heissem* Wasser scheint dasselbe ebenfalls eine Zersetzung zu erfahren, indem ein damit gewaschenes Salz einen Gehalt von 60 Procent Antimonoxyd auswies. Aus diesem Grunde darf auch das Waschen mit *kalt*em Wasser nicht länger fortgesetzt werden, als bis sich gerade kein Chlor mehr darin zeigt.



## Chlorum. Chlor.

*Aqua chlorata.* Die Bereitung des *Chlorwassers* glaubt Facilides (Archiv der Pharmacie CC, 151) mit Fug und Recht den Fabriken überlassen und nur einmal auf die Unterweisung eines Lehrlings beschränken zu sollen, weil man dabei gar leicht der Gesundheit schaden könne. Für jenen Fall der Selbstdarstellung empfiehlt Facilides zum Dichten der Körke einen vorzüglich befundenen Kitt, welcher erhalten wird, wenn man von Schelllack und Caoutchouc mit Benzin syrupdicke Lösungen herstellt, beide vermischt, die Mischung mit einem Pinsel aufstreicht und den Aufstrich nach dem Trocknen mehrere Male nach einander wiederholt.

Ref. liest und hört es nur mit Bedauern, wenn man das Apothekergeschäft immer weiter auf die Receptur beschränken und die Bereitung selbst solcher Präparate den Fabriken überweisen zu müssen glaubt, welche nicht allein ganz einfach herzustellen sind, sondern auch nur auf kurze Zeit probehaltig conservirt werden können und so wenig kosten, dass die häufigen Bezugskosten den Erwerb damit grösstentheils aufheben. Die Schädlichkeit des Chlorgases kann wohl nicht als ein Grund angesehen werden, die Bereitung des Chlorwassers dem gewiss nicht umsonst arbeitenden Fabrikanten zu überweisen; derselbe hat die Schädlichkeit ebenfalls zu vermeiden und eben so gut, wie er es versteht, sollte es der Apotheker wenigstens gleich wohl vermögen. Abschreckend gestaltet sich die Selbstbereitung des Chlorwassers allerdings, wenn man, wie Ref. häufig genug zu beobachten Gelegenheit gehabt hat, 1) eine so massige Mischung herstellt, welche 20 bis 30 Mal so viel Chlorgas entwickelt, als das zur Sättigung angewandte Wasser absorbiren kann; 2) wenn man unberücksichtigt lässt, dass das Chlorgas von dem Wasser nur langsam eingesogen wird, das Gas also so rasch in dasselbe einströmen lässt, dass der grösste Theil dadurch- und weggeht; 3) Wenn man eine Mischung verwendet, welche wegen zu grosser Verdünnung mit Wasser erst bei erheblicher und dann immer stärkerer Erhitzung das Chlorgas entwickelt, in Folge dessen, viele unveränderte Salzsäure mit weggeht, welche sowohl die Körke mürbe und undicht macht, als auch bei nur wenig sinkender Temperatur ein Zurücksteigen veranlasst; 4) wenn man eine Sättigungsweise des Wassers befolgt, bei welcher man sich fortwährend mit vielem Chlorgas in Berührung befinden muss, und 5) wenn man undichte Körke anwendet und diese dann oben auf. so weit sie nicht in der Mündung der Gefässe stecken, mit Kitt zu dichten sucht, der dann durch den Druck des Gases bald abgedrängt wird und daher nur sehr kurze Zeit etwas nützt.

Die Operation lässt sich nun aber ja leicht so einrichten und ausführen, dass nicht allein die erwähnten Uebelstände völlig umgangen werden, sondern dass man sie auch in kleineren Geschäften selbst in der Officin neben der Receptur beaufsichtigen kann.

Erinnern wir uns zunächst daran, dass die neue deutsche Pharmacopoe 0,4 Gewichtsprocente Chlor in dem Chlorwasser, dasselbe folglich bei gewöhnlicher Temperatur und Druck nahe zu gesättigt fordert, dass demnach 1 Gewichtstheil Chlor 249 Gewichtstheile Wasser bis zu diesem Grade sättigen könnte, und dass dieser eine Gewichtstheil Chlor erhalten wird, wenn man entweder 6 Theile Salzsäure von 1,17 spec. Gew. (nicht schwächer) mit 2 Theilen fein geriebenem Braunstein, oder ein Gemenge von  $1\frac{2}{3}$  Theilen fein geriebenem Braunstein mit einer erkalteten Mischung von 4,2 Theilen Schwefelsäure ( $= \text{H}_2\text{S}$ ) und 2,1 Theil Wasser (nicht mehr) l. a. behandelt, welche beiden Mischungen gleichwohl den 1 Gewichtstheil Chlor im langsamen und regelmässigen Gasstrom entwickeln, anfangs lange Zeit von selbst und dann unter gelinder, allmählig steigender Erwärmung. Will man jedoch sicher und leicht gerade den 1 Gewichtstheil Chlor zur Concurrenz bringen, so muss man natürlich von der einen oder der anderen Chlormischung etwa  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{2}$  mehr herstellen, theils weil das Gas nothwendig gewaschen werden muss und dadurch sowohl in dem Wasser als auch leeren Raum der Waschflasche eine nicht unerhebliche Menge von Chlor zurück bleibt, und theils um die Entwicklung des Chlorgases nicht bis zur völligen Erschöpfung treiben zu müssen. Berücksichtigen wir ferner daneben die Erfahrungen, 1) dass das Chlorgas eine so schwache Adhäsion zum Wasser besitzt, dass davon nicht allein, wenn man es auch bis auf dem Boden des Wassers in einem offenen Gefäss einführt, weit mehr durch- und weggeht als absorbirt wird, sondern dass auch ein gesättigtes Wasser beim Ausgiessen in ein anderes Gefäss je nach den Umständen mehr oder weniger Chlor exhalirt, und 2) dass das Chlorgas weit rascher und in grösseren Mengen, als die Vorschrift fordert, von dem Wasser eingesogen wird, wenn man es mit diesem in einem geschlossenen Apparat unter Druck zusammenführt, ohne von dem schädlichen Chlor behelligt zu werden, so dürfte es nicht schwer fallen, die Bereitung des Chlorwassers zu einer eben so leichten und gefahrlosen wie vortheilhaften Nebenbeschäftigung zu machen, wenn man nämlich für die Operation einen Woulff'schen Apparat oder besser eine aufwärts gerichtete Retorte wählt; unter dem Druck, welcher in beiden ausgeübt wird, absorbirt das Wasser etwa  $\frac{1}{3}$  mehr Chlor (Jahresb. für 1846 S. 74), als wie die neue Pharmacopoe fordert. Eine Retorte ist dem Woulff'schen Apparat weit vorzuziehen, weil man damit viel einfacher operiren kann und weil man nur 2 Körke nöthig hat, wovon der *eine* das Chlorgas - Entwicklungsgefäss schliesst und mit einem zweiseitigen Rohr versehen ist, durch welches das Chlorgas bis auf den Boden des Wassers in der Waschflasche geführt wird, und der *andere* die Waschflasche verschliesst und mit 2 Durchbohrungen versehen ist, um durch die eine das Glasrohr einzuschieben, welches das Chlorgas auf den Boden des Wassergases führen soll, und um durch die andere das zweiseitige Glasrohr einzustecken, durch welches das gereinigte



Chlorgas in das reine Wasser der aufwärts gerichteten Retorte zur Absorption einströmen soll. Zum sicheren Dichten der selten für Gase undurchdringlichen Körke reibt man dieselben auf der Unterseite und ringsum so hoch, als sie in die Mündungen der Gefässe eingeschoben werden müssen, mit einer aus weissem Bolos und etwas Bleiweiss mit Leinölfirniss bereiteten weichen Kittmasse so ein, dass alle Poren ausgefüllt und etwas überdeckt sind; der Druck des Gases treibt den Kitt dann noch schärfer ein und an, und halten daher die Körke nicht bloss schon sogleich völlig dicht, sondern es schützt sie auch der Kitt so, dass sie viele Male gebraucht werden können.

Die Retorte wird zur Aufnahme des Chlorgases ganz, der nach oben gerichtete und etwas rückwärts geneigte Hals derselben aber nur so weit mit reinem Wasser gefüllt, dass gerade keine atmosphärische Luft durch dasselbe in den Bauch der Retorte eintreten kann. Das Rohr für das einzuleitende reine Chlorgas muss so lang und am Ende etwas umgebogen seyn, dass es durch den Hals bis auf dem Boden des Wassers in der Retortenkugel reicht, und dass das daraus hervortretende Gas in der Kugel selbst aufsteigen muss, aber nicht durch das Wasser in dem Halse der Retorte weggehen kann. Beginnt man nun die zweckmässig *langsame* Einleitung des Chlorgases, so steigen die Blasen desselben nach einander in dem Wasser der Retortenkugel auf und es sammelt sich der davon bei diesem Durchgange nicht absorbirte Theil oben darüber, wodurch ein entsprechender Theil des Wassers aus der Kugel in dem Retortenhalse hinaufgetrieben wird zu einer Säule, welche nun den zur rascheren und reichlicheren Absorption genügenden Druck ausübt. Das Wasser in der Retorte muss gewogen und für allemal 150 Gewichtstheile desselben so viel von der Chlormischung angewandt werden, dass sie bis zur nicht völligen Erschöpfung wenigstens 1 Gewichtstheil Chlor zur Concurrentz zu bringen vermag.

Das *langsame* Einleiten wird nun fortgesetzt, bis sich unter dem erwähnten Druck so viel Chlorgas über dem Wasser in der Retortenkugel angesammelt hat, dass es durch das Wasser in dem Retortenhalse auszutreten anfängt, wozu nur wenige Stunden erforderlich sind. Das Wasser in der Kugel enthält dann etwa  $\frac{1}{3}$  Chlor mehr, dagegen das in dem Retortenhalse etwas weniger, wie verlangt wird, und zieht man nun das Zuleitungsrohr heraus, verschliesst den Retortenhals mit einem Kork und schüttelt alles durch einander, so wird man in dem nun fertigen Product immer noch etwas mehr Chlor finden, wie die Vorschrift fordert, welche Uebersättigung in sofern eine wichtige Bedeutung hat, als es beim Ausgiessen in die Aufbewahrungsgefässe und darauf noch einmal beim Dispensiren aus diesen ein wenig Chlor verliert, und man daher nur sicher seyn kann, dass das dispensirte Wasser wirklich den gesetzlichen Gehalt an Chlor besitzt.

Operirt man in dieser Weise, so kommt man mit dem Chlor erst beim Ausgiessen des Chlorwassers in Berührung, und dieses

kann so und an einem Ort geschehen, dass man dadurch nicht behelligt wird. — Der einmal hergestellte höchst einfache Apparat kann immer wieder gebraucht und in wenig Minuten neu beschickt werden. Wo das Chlorwasser stark beansprucht wird, kann man Retorten wählen, welche bis zu 10 Pfund zu sättigendes Wasser fassen, und ist die Bereitung einer grösseren Menge auf einmal wegen der unvermeidlichen Selbstzersetzung gewiss ganz unzweckmässig (Vergl. auch Jahresb. für 1846 S. 71 etc., für 1863 S. 86 und für 1869 S. 217).

Im vorigen Jahresberichte S. 203. und 228 habe ich ferner die Resultate der Versuche von Biltz mitgetheilt, in Folge welcher Derselbe die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks zur quantitativen Ermittlung des Chlors im *Chlorwasser* und im *Chlorkalk* als unverbesserlich fehlerhaft und daher als ganz verwerflich zu bezeichnen völlig berechtigt erschien. Darüber war dann bald nachher in Nro. 43 der pharmaceutischen Zeitung von 1871 bemerkt worden, dass die Prüfung mit dem Doppelsalze doch befriedigende Resultate gewähren könne, wenn man nur die Probeflüssigkeit der Pharmacopoe vor dem Zusatz von übermangansaurem Kali *erhitzt* habe. Hierdurch veranlasst hat Biltz (Archiv der Pharmacie CXCI, 97) nun sowohl die Erfolge der angerathenen Erhitzung experimentell geprüft, als auch die Producte genauer zu erfahren gesucht, welche unter den bei der Prüfung vorliegenden Verhältnissen aus der Einwirkung des Chlors auf die Bestandtheile des Doppelsalzes hervorgehen und durch welche sich ein nicht zu fixirender Theil des Chlors der Bestimmung entzieht. Dabei glaubt er nun gefunden zu haben, dass dieser unbestimmbare Theil des Chlors zwei Wege nehme, wovon der *eine* allerdings bis zu einem gewissen Grade verhindert oder rückgängig gemacht werden könne, entweder durch das angerathene Erhitzen oder durch das von ihm empfohlene (Jahresber. für 1871 S. 207) starke Ansäuern der Lösung des Doppelsalzes, durch das Erhitzen jedoch mit einem weniger günstigen Resultat, wie durch das Ansäuern, der *andere* Weg dagegen ganz unvermeidlich sey und bleibe, so dass er auch jetzt noch sich vollkommen berechtigt hält, bei seinem früheren Urtheil zu beharren und das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak zur quantitativen Bestimmung des Chlors für durchaus ungeeignet zu erklären.

Biltz versetzte eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak mit so vielem Chlorwasser, dass durch das Chlor desselben nicht allein das gesammte Eisenoxydulsalz darin auf die im vorigen Jahresberichte S. 204 erklärte Weise hätte verwandelt werden müssen, sondern dass hierauf auch noch ein kleiner Ueberschuss von Chlor verbleiben musste und er beobachtete dann 1) dass aus der Flüssigkeit sich Gasblasen von reinem Stickgas entwickelten; 2) dass dieselbe allmähig einen zwar schwachen, aber ganz deutlichen Geruch nach unterchloriger Säure annahm, und 3) dass schliesslich doch ein nicht unerheblicher Theil von dem schwefelsauren Eisenoxydulsalz unverwandelt übrig blieb. Aus die-

sen Beobachtungen glaubt nun Biltz folgern zu müssen, dass das Chlor mit dem Doppelsalze =  $\text{FeS} + \text{NH}_4\text{S}$  gleichzeitig 3 von einander unabhängige Reactionen vollziehe, die eine vorherrschend gerichtet auf das schwefelsaure Eisenoxydul, um a) dasselbe grösstentheils in der beabsichtigten Weise in Eisenoxyd- und Chloridsalz zu verwandeln, und die beiden anderen auf das Ammoniaksalz, um damit theils b) Stickgas und Salzsäure und theils c) unterchlorige Säure hervorzubringen (über welche beiden letzteren Reactionen nachher ein Weiteres vorkommt), woraus man nun klar einsehe, *nicht allein* wie bei einer Prüfung mit dem Doppelsalze die zur Bildung der Salzsäure und der unterchlorigen Säure verwandten Mengen von Chlor nothwendig der Bestimmung entgegen müssten, wenn es nicht gelänge, geeignete Mittel zu finden, wodurch die Bildung dieser beiden Chlorverbindungen bei Ausführung der Prüfung einfach verhindert oder genügend wieder rückgängig gemacht werden könne, *sondern auch* wie bei dem vorgelegten Versuche ungeachtet eines bestimmten Ueberflusses von Chlor doch noch ein nicht unerheblicher Theil des Eisenoxydulsalzes unverwandelt bleiben konnte.

Wiewohl nun die angegebene Reaction des Chlors auf das Eisenoxydulsalz gewiss in keiner Weise angezweifelt werden kann, so dürfte die aufgestellte doppelte Wirkung desselben auf das Ammoniaksalz doch wohl noch Veranlassung dazu geben können, weil sie mit sicher ermittelten Thatsachen im Widerspruch steht, indem wir bis jetzt nur wissen, 1) dass Chlor mit *freiem* oder an *schwachen Säuren gebundenem* Ammoniak nichts Anderes als freiwerdendes Stickgas und Salzsäure hervorbringen kann (welche letztere beim Mangel an Chlor mit übrigbleibenden Ammoniak in Salmiak übergeht), dass aber 2) das Chlor mit an *starker Säure* (wie hier an Schwefelsäure) *gebundenem* Ammoniak dagegen nur Salzsäure und den sogenannten Chlorstickstoff =  $\text{NHCl}^2 + \text{NCl}$  zu erzeugen vermag. Die Bildung von Salzsäure würde mithin in allen Fällen selbstverständlich seyn, nicht aber eben so auch die der unterchlorigen Säure, welche Biltz bei seinem Versuche bloss durch den Geruch erkannt zu haben scheint, und des freiwerdenden Stickgases, weil hier das Chlor seinen Einfluss nur auf das mit der starken Schwefelsäure verbundene Ammoniak ausüben kann. Schönbein gibt zwar an gefunden zu haben, dass bei der Einwirkung von Chlor auf *freies* Ammoniak unter gewissen Umständen auch unterchlorige Säure entstehen könne, und will sich auch Biltz von der Richtigkeit dieser Angabe durch einen Versuch überzeugt haben; allein wäre dieselbe dabei auch richtig, so würde diese Bildungsweise, wie Biltz selbst zugesteht, hier doch keine Anwendung finden können, weil in der Probenflüssigkeit ja kein *freies* Ammoniak vorliegt, nach Biltz aber, weil bei der Einwirkung des Chlors freie Salzsäure auftrete, die sich mit der entstehenden unterchlorigen Säure (wie längst bekannt) sofort in Wasser und freies Chlor umsetzen würde, mit welchen Worten er sich jedoch offenbar selbst in Widerspruch setzt, wenn er in der

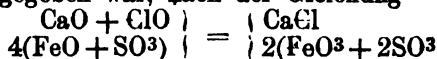


Probeflüssigkeit dennoch einen Gehalt an unterchloriger Säure annimmt. Das Vorkommen der letzteren Säure darin würde offenbar nur dann verständlich erscheinen, a) wenn sich dieselbe doch auf eine noch völlig räthselhafte Weise in der Menge erzeugte, dass die Salzsäure nicht ausreichte, um sich mit ihr völlig umsetzen zu können, welche Annahme aber wohl für ganz unzulässig erklärt werden muss, oder b) wenn kein Ammoniaksalz vorhanden wäre oder überschüssig bliebe, mit welchem die unterchlorige Säure, wie Balard gezeigt hat, sonst Chlorstickstoff hervorbringen und dadurch ebenfalls verschwinden würde, wozu sie aber in der Probeflüssigkeit ohnstreitig überreichlich Ammoniaksalz vorfindet.

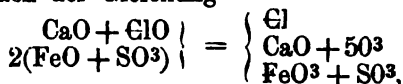
Festhaltend an der bei seinem obigen Versuche, anscheinend nur durch den Geruch erkannten unterchlorigen Säure sucht Biltz die Erzeugung derselben in folgender Art zu interpretiren: „dass sie sich im vorliegenden Falle bilden und in der säuerlich reagirenden Flüssigkeit fortbestehen konnte, ist nur im Zusammenhange mit der stattgehabten Oxydation des Eisenoxyduls erklärlich und zwar so, dass man einen Theil der Schwefelsäure des schwefelsauren Ammoniaks durch das neutrale Eisenoxydsalz unter dem Einflusse des Wassers gebunden, also in Spannung befindlich, und den entsprechenden Antheil von Ammoniak als frei betrachten muss, und hat man sich demnach einen Theil des Ammoniaks in solcher Weise disponibel zu denken, dass die Wirkung des Chlors ganz analog der Wirkung von Salzbildern auf verdünnte kalte Lösungen von fixen Alkalien erfolgen kann“, und glaubt er dass, wenn man diese Erklärung auch nicht gelten lassen wolle, er durch seine Beobachtungen doch die interessante Thatsache festgestellt habe, dass die unterchlorige Säure unter anscheinend mangelnden Verhältnissen in der Probeflüssigkeit nicht allein sich doch wirklich erzeugen, sondern sogar auch neben Eisenoxydulsalzen (vergessen wir dabei auch nicht neben „Salzsäure“) existiren könne, wie solches auch schon von Wittstein (Jahresb. für 1855 S. 77) beobachtet worden sey. Inzwischen dürften Wittstein's Angaben wohl schwerlich so gedeutet werden können, und da sie ausserdem auch deutlich ausweisen, wie zur Erzielung richtiger Bestimmungen bei der Prüfung des Chlorkalks das erst später eingeführte Operiren in saurer Flüssigkeit (Jahresber. für 1871 S. 207) durchaus nothwendig ist, so will ich sie hier kurz in Erinnerung bringen:

Wittstein wollte die Leistungen einer von Graham angegebenen und damals als beste allgemeiner empfohlenen Prüfung des Chlorkalks auf actives Chlor erfahren, welche Prüfung darin besteht, dass man 100 Gran Chlorkalk mit 900 Gran Wasser gleichförmig vermischen und mit dieser Mischung vorsichtig eine Lösung von 78 Gran reinem krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul (nicht von dem erst viel später als zweckmässiger angerathenen, aber doch als dazu ganz verwerflich befundenen Doppelsalze von demselben mit schwefelsaurem Ammoniak) versetzen sollte,

bis gerade Kaliumeisencyanid kein Eisenoxydul mehr zu erkennen gebe. Als er nun so operirte, machte er die Beobachtung, dass die Mischung einen starken Geruch nach *freiem* Chlor entwickelte, auch wenn das Eisenoxydul darin noch lange nicht in Eisenoxydul übergeführt worden war, und das schliesslich die Prüfung erheblich weniger actives Chlor angab, als der Chlorkalk bei einer Prüfung mit arseniger Säure auswies, und als er darauf die Ursache davon verfolgte, stellte es sich heraus, dass die Reaction nicht, wie angegeben war, nach der Gleichung



verläuft, wonach allemal 78 Gewichtstheile des krystallisirten Eisenvitriols 10 Gewichtstheile actives Chlor ausweisen würden, sondern factisch nach der Gleichung



wodurch sich das Auftreten von freiem Chlor bei dem Versuch vollkommen erklärt, welches dann aber nicht unthätig bleibt, sondern für jedes Aequivalent nachträglich nochmals 2 Atome Eisenvitriol in schwefelsaures Eisenoxyd und in Eisenchlorid verwandeln kann, wenn noch Eisenvitriol vorhanden und man auch diese Verwandlung abwartet, worauf dann allemal 78 Gewichtstheile Eisenvitriol nicht 10 sondern 20 Gewichtstheile actives Chlor ausweisen würden, aber niemals dahin gelangen, weil vor Beendigung dieser nachträglichen Reaction ungleiche und nicht fixirbare Mengen von dem Chlor aus der Mischung entweichen, in Folge dessen das Verfahren, genau nach Graham's Vorschrift ausgeführt, nur veränderliche und gleichzeitig immer auch zu niedrige Resultate gewähren kann, und daher von Wittstein mit Fug für verwerflich erklärt wurde. Dass das Verfahren bekanntlich später durch starkes Ansäuern der Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure verbessert und ganz zuverlässig gemacht worden ist, ändert an Wittstein's Angaben gar Nichts, und wenn daher Biltz meint, dass derselbe freie unterchlorige Säure für freies Chlor gehalten habe, so dürfte er darüber wohl eine Verwahrung zu erwarten haben. Der Chlorkalk enthält allerdings, wenigstens nach dem Anrühren mit Wasser (Jahresb. für 1868 S. 217), schon fertig gebildete und an Kalk gebundene unterchlorige Säure, welche sich wohl unverändert davon freimachen lässt, aber durch Eisenvitriol gewiss nicht. Im Uebrigen hat die *gleichzeitige* Existirbarkeit von zwei auf einander chemisch reactionsfähigen Körpern in einer Flüssigkeit, wie sie Biltz von Eisenchlorür und unterchloriger gefunden zu haben glaubt, und wie sie aus Wittstein's Versuchen für Eisenchlorür und Chlor von selbst folgt, weder eine neue noch ungewöhnliche Seite; man kann sie ja bei allen chemischen Processen nachweisen und sie hört auf, sobald die reagirenden Körper ihre Vereinigungskräfte neutralisirt haben, worauf aber eine sehr ungleiche Zeit vergehen kann, je nach der Grösse ihrer Affinitäten, je nach

der Temperatur, Verdünnung etc., so dass sie selbst bei den Körpern mit dem geringsten Vereinigungsstreben unter sehr ungünstigen Verhältnissen schliesslich doch ihr Ende erreicht, wenn man dessen Dauer nur abwarten will, wie solches auch Wittstein bei seinen Versuchen gezeigt hat.

Kehren wir nach dieser Abschweifung wieder zurück zu den Sätzen, in welchen Biltz die Erzeugung von unterchloriger Säure bei der Einwirkung des Chlors auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak als erwiesen und interpretirt, wie auch deren Existenz neben Eisenoxydulsalz fest gestellt zu haben behauptet, so kann Ref. sich damit doch noch nicht einverstanden erklären und nur die Vermuthung dahin zu stellen wagen, dass aus der Einwirkung des Chlors auf das Ammoniak in dem schwefelsauren Salze direct gewiss nur freie Salzsäure und Chlorstickstoff hervorgehen, weil deren Erzeugung nach bisher ermittelten Thatsachen nothwendig erfolgen musste, weil ferner, wenn sich auch in einer jedenfalls noch räthselhaft bleibenden Weise die angenommene unterchlorige Säure bilden sollte, dieselbe doch auch, wie Balard gezeigt hat, mit sowohl freiem als auch an Säuren gebundenem Ammoniak (von dem bei den betreffenden Prüfungen kein Mangel vorliegt) sogleich Chlorstickstoff hervorbringen würde, weil der Chlorstickstoff auch in Betreff einer Rückgabe von Chlor zur Verwandlung von Eisenoxydulsalz eine ähnliche Rolle zu spielen vermag, welche die angenommene unterchlorige Säure ausüben soll, und weil er bei seiner bekanntlich so leichten Veränderung nicht bloss Chlor zur Concurrenz bringt, sondern auch freies Stickgas entwickelt, dessen von Biltz beobachtetes Auftreten mithin auch durch ihn eine befriedigende Erklärung findet, ohne dafür eine besondere Reaction anzunehmen gezwungen zu seyn. Biltz hat allerdings an die so naheliegende Erzeugung von Chlorstickstoff gedacht, dieselbe aber in einer der seiner Abhandlung angeschlossenen Anmerkungen für unwahrscheinlich erklärt, weil er nur einmal eine dieselbe andeutende Trübung der Probeflüssigkeit bemerkt habe und weil sie auch die beobachtete Entwicklung von Stickgas ausschliesse, wogegen jedoch angeführt werden kann, dass der Chlorstickstoff einen nur sehr kurzen und leicht alterirbaren Bestand hat, namentlich, was hier besonders in Betracht kommt, a) unter Wasser sich mit Entwicklung von *Stickgas* und *Sauerstoffgas* in Salzsäure und Salpetersäure verwandelt, b) mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls sowohl Stickgas als auch Sauerstoffgas entwickelt, und c) mit Salzsäure unter Bildung von Salmiak eine sein Gewicht übertreffende Menge von freiem Chlor ausscheidet, welche Reactionen in kalter und verdünnter Flüssigkeit *langsam*, aber warm und in concentrirter Flüssigkeit entsprechend *rascher* verlaufen. Auch darf dabei nicht vergessen werden, dass der Chlorstickstoff in Wasser, wenn auch nicht sehr, so doch löslich ist, und dass er sich da, wo er in nicht grosser Menge langsam erzeugt und durch vorliegende Verhältnisse mehr oder weniger rasch wieder verändert wird, wozu bei den practischen

Prüfungen des Chlorwassers mit dem Doppelsalze ja alle Veranlassungen vorliegen, nicht abscheidet und somit der Beobachtung entgehen kann.

Wenn demnach auch die theoretische Seite der Arbeit von Biltz ein strenges chemisches Verhör noch nicht zu bestehen vermag, so hat derselbe doch das grosse Verdienst, durch eine Reihe von practischen Versuchen, wie sie im vorigen Jahresbericht vorgelegt wurden und weiter im Nachfolgenden vorkommen, *einerseits* unwidersprechlich aufgedeckt zu haben, dass mit dem anstatt des Eisenvitriols so sehr empfohlenen und dann arglos angewandten *schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak* keine genaue Bestimmung des Chlors sowohl im Chlorwasser als auch im Chlorkalk ausgeführt werden kann, weil selbst mit Hinzuziehung von practischen Abänderungen (Erwärmen oder Ansäuern) doch immer ein nicht fixirbarer Theil von Chlor in Gestalt von Salzsäure der Bestimmung entgeht, und *anderseits* gezeigt zu haben, dass mit dem reinen *schwefelsauren Eisenoxydul* völlig genaue Bestimmungen gemacht werden können, und wie auch mit diesem Salz operirt werden muss, wenn man sie wirklich erreichen will, so dass keinerlei Grund mehr vorliegt, jenem Doppelsalze noch das Wort reden zu wollen.

Wiewohl nun Biltz schon in seiner ersten Abhandlung die Prüfung des Chlorwassers und des Chlorkalks durch schwefelsaures Eisenoxydul mit den erforderlichen Vorsichtsregeln, so wie die unrichtige Resultate gewährende Prüfung mit dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak zur Vergleichung ganz ausführlich und dahin ausgedehnt erörtert hatte, dass man darnach schon klar urtheilen und practisch arbeiten konnte (worüber im vorigen Jahresberichte ausführliche Mittheilungen gemacht worden sind, bei deren Druck, sich leider auf S. 204 und 205 einige unrichtige Zahlen eingeschlichen haben, die aber am Schluss des Berichts schon verbessert worden sind) so nimmt er bei dieser Gelegenheit doch noch einmal Veranlassung, die zweckmässigste Vorbereitung der Materialien für die Prüfung, die richtige Operationsweise und die Berechnung der Resultate zwar kurz, aber gerade dadurch so klar und präzise vorzustellen, dass jeder nur einigermaassen geübte Practiker eine genaue maasanalytische Bestimmung des Chlors danach nicht verfehlen kann, dieselbe aber auch leicht zu einer Gewichts-Analyse abzuändern vermag, und theile ich darüber das Folgende mit:

Erforderlich sind a) eine aus 1 Theil  $\text{H}_2\text{S}$  und 5 Theilen Wasser hergestellte reine *verdünnte Schwefelsäure*; b) völlig unverwitterte Stücke von reinem krystallisirten und so genau der Formel  $\text{FeO} + \text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsprechenden *schwefelsauren Eisenoxydul*, dass allemal 78,34 Gewichtstheile davon durch ihre völlige Verwandlung genau 10 Gewichtstheile Chlor ausweisen, um damit unter Zusatz von Schwefelsäure eine Lösung herzustellen, welche in allemal 10 C.-C. (Cubik-Centimeter) 1,5 Grammen schwefelsaures Eisenoxydul und 3 C.-C. von jener verdünnten Schwefelsäure

enthält; c) reines krystallisirtes *übermangansaures Kali*, von dem man 1 Theil in 200 Theilen Wasser auflöst und diese Lösung dann prüft, wie viele C.-C. davon im Stande sind, die in 10 C.-C. jener mit Schwefelsäure versetzten Lösung enthaltenen 1,5 Grammen schwefelsauren Eisenoxyduls bis zum Verschwinden des Eisenoxyduls zu oxydiren, um damit einen bei der Analyse selbst etwa unoxydirt bleibenden Theil von Eisenvitriol erfahren und in Abrechnung bringen zu können, und d) geeignete in Cub.-Centimeter *getheilte Glasröhren* und andere Gefässe. Mit diesen Materialien wird dann im Allgemeinen operirt wie folgt.

1. Vom *Chlorwasser* wendet man 25 C.-C. (= 25 Grammen) an, bringt dieselben in einem geeigneten, etwa 60 Grammen fassenden und gut verschliessbaren weissen Glase zu 10 C.-C. von der mit Schwefelsäure versetzten und 1,5 Grammen Eisenvitriol enthaltenden Lösung, verschliesst sofort und schüttelt kurze Zeit kräftig durch einander.

Die 1,5 Gr. Eisenvitriol weisen durch ihre völlige Oxydation ( $18,34 : 10 = 15 : 0,191473$ ) 0,191473 Grmm., mithin 0,765892 Procent Chlor im Chlorwasser aus, ein Gehalt, der aber wohl nicht leicht vorkommen dürfte, so dass kein Bedürfniss vorliegt, die Menge von 1,5 Gr. Eisenvitriol gegen 25 C.-C. Chlorwasser zu vergrössern, wenigstens nicht bei dem officinellen Chlorwasser, welches nach der neuen deutschen Reichs-Pharmacopoe ja nur 0,4 (Vergl. den Schluss dieses Referats) Procent Chlor enthalten soll, und es ist klar dass, wenn man nur bestimmen wollte, ob dasselbe gerade diese Mengen von Chlor enthält, ohne einen grösseren oder geringeren Gehalt darin genau zu erfahren, die 25 Grammen Chlorwasser nur 0,783 Grammen Eisenvitriol bis zu dem Grade oxydiren, dass *übermangansaures Kali* durch seine Reduction kein Eisenoxydul mehr anzeigt. Da man aber doch wohl immer das plus oder minus im Gehalt an Chlor kennen lernen will, so operirt man jedenfalls stets am einfachsten von vornherein mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol, den man dann mit dem *übermangansauren Kali* ermittelt und für die Berechnung auf Chlor in Abzug bringt.

Wenn daher die obige Mischung von 25 C.-C. Chlorwasser mit 1,5 Grammen Eisenvitriol beim Oeffnen des Stöpsels keine Spur des Geruchs nach freien Chlor mehr zeigt, so versetzt man sie mit möglichst kleinen Mengen von der Lösung des *übermangansauren Kalis* nach einander, bis eine permanente schwache Röthung andeutet, dass auch der durch das Chlor unverwandelt gebliebene Theil von Eisenvitriol noch völlig oxydirt worden ist, berechnet diesen Theil nach dem vorher ermittelten Titre der verbrauchten Lösung von *übermangansaurem Kali*, zieht ihn von den 1,5 Grammen angewandten Eisenvitriol ab, berechnet nach dem Rest das Chlor in 25 C.-C. Chlorwasser und dann endlich durch Multiplication mit 4 auf Procente in demselben.

Ergäbe sich z. B., dass der Titre einer aus 1 Theil *übermangansaurem Kali* mit 200 Theilen Wasser bereiteten Lösung so gefun-

den wäre, dass davon 36 C.-C. die 10 C.-C. der mit Schwefelsäure versetzten Lösung von 1,5 Grammen Eisenvitriol völlig zu oxydiren vermöchten, und wären davon 10,5 C.-C. erforderlich, um den durch das Chlor nicht verwandelten Rest von Eisenvitriol noch zu oxydiren, so würde dieser Rest 0,4375 Grammen betragen, denn

$$36 : 1,5 = 10,5 : 0,4375,$$

und zieht man ihn von 1,5 ab, so bleiben nur 1,0625 Grammen Eisenvitriol übrig, welche vorher durch das Chlor aus Chlorwasser verwandelt wurden, und welche daher nach

$$78,37 : 10 = 1,0625 : 0,13563$$

0,13563 Gramm Chlor nachweisen, die nun mit 4 multiplicirt 0,5425 Proc. Chlor in dem geprüften Chlorwasser ergeben.

Als Biltz ein Chlorwasser, welches nach vorstehender Prüfungsweise nur 0,376 Proc. Chlor ausgewiesen hatte, in gleicher Art, aber mit nur 0,709 Grm. Eisenvitriol auf 25 Grm. Chlorwasser prüfte, fand er mit übermangansaurem Kali keinen Rest mehr von dem Eisenvitriol, sondern noch eine entsprechende Menge von unverbrauchtem freien Chlor, das letztere aber nicht, wenn er die Prüfung mit einer den 0,709 Grm. Eisenvitriol entsprechenden Quantität von dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak = 1 Grm. ausführte, indem hier durch den Einfluss des Chlors auf das Ammoniak eine grosse Menge davon verloren gegangen war, und um nun diesen Verlust kennen zu lernen, stellte er in der vorhin erörterten Operations- und Berechnungsweise mit dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak (in der dem Eisenvitriol äquivalenten Menge angewandt) sorgfältig 2 Versuche *ohne* und 2 Versuche *mit* Ansäuerung durch Schwefelsäure an, und er bekam statt der 0,376 im ersten Falle nur 0,3212 und 0,3336, und im letzteren Falle 0,3488 und 0,3540 Procent Chlor, und man ersieht daraus leicht, wie in beiden Fällen durch das Ammoniak bedingt ein weder unerheblicher noch constanter Verlust an Chlor stattfindet, der im letzteren Falle durch das (Ansäuern) allerdings geringer ausfällt, aber doch auch nicht unbeachtet bleiben darf, da er durch Anwendung von blossen Eisenvitriol so leicht ganz vermieden werden kann.

Um ferner zu erfahren, in wie weit bei Anwendung des Doppelsalzes das oben erwähnte Erhitzen den Verlust verhindern könnte, prüfte Biltz zwei Proben Chlorwasser, wovon die *eine* bei einer genauen Behandlung mit angesäuerter Eisenvitriollösung 0,564 und die *andere* 0,5836 Procent Chlor ausgewiesen hatte, mit der Lösung des Doppelsalzes in analoger Weise, nur dass er die erstere Probe ohne Ansäuerung vor der Tritirung mit übermangansaurem Kali erhitze, und sie ergab nur 0,5268 Procent Chlor, also 0,0372 weniger wie mit Eisenvitriol, während die andere Probe bei einem völlig gleichen Versuch nur 0,5392 und bei einem zweiten mit Ansäuerung aber ohne Erhitzen 0,5476 Procent Chlor auswies, mithin bei dem erstern Versuch um 0,0444 und bei dem zweiten um 0,0360 weniger als mit Eisenvitriol. Hieraus

folgt also, dass das angerathene Erhitzen die sich ausweisende Menge von Chlor wohl etwas erhöht, aber nicht ganz so weit, wie ein Ansäuern mit Schwefelsäure, und überhaupt, dass die Prüfung mit dem Doppelsalze weder durch Erhitzen noch durch Ansäuern ein so richtiges und constantes Resultat gewährt, wie man mit Fug beanspruchen und auch mit Eisenvitriol unter Ansäuerung auch leicht und sicher erzielen kann.

Vom *Chlorkalk* verwendet man 1 Gramm und reibt denselben mit 50 Grammen Wasser zu einer gleichförmigen Milch an; anderseits löst man 3 Grammen reinen Eisenvitriol unter Zusatz von 8 C.-C. verdünnter Schwefelsäure oder, wenn man eine klare Mischung hervorbringen will, von etwa 4 C.-C. reiner officineller Salzsäure in 20 C.-C. Wasser auf, bewirkt diese Lösung in einer circa 250 C.-C. fassenden Stöpselflasche von weissem Glas, setzt jene Milch vom Chlorkalk gut aufgeschüttelt und so vorsichtig allmählig hinzu, dass das dabei freiwerdende Chlor sich nicht stürmisch entwickeln und entweichen, sondern in der zu diesem Zweck gross genug gewählten Flasche zurückbleiben kann. Das Gefäss mit der Chlorkalkmilch muss natürlich mit Wasser gehörig nachgespült und dieses Wasser der Probeflüssigkeit zugefügt werden. Nachdem nun alles ein- und zusammen gebracht worden, wird die Flasche sofort verschlossen und der Inhalt angemessen geschüttelt, bis jede Spur vom Geruch nach Chlor darin verschwunden ist. Nun titirt man den unverwandelt gebliebenen Theil von dem Eisenvitriol mittelst der Lösung des übermangansäuren Kalis, zieht die gefundene Menge von den angewandten 3 Grammen Eisenvitriol ab, und berechnet die davon durch das Chlor verwandelte Menge auf Chlor für 1 Gramm Chlorkalk und dann für 100 Theile desselben, alles so, wie bei dem Chlorwasser ausführlich angegeben worden ist.

Uebrigens ist von Biltz auch die Prüfungsweise, welche Graeger (Jahresb. für 1871 S. 229) für die Fälle, wo man viele Bestimmungen des Chlors in Chlorkalk gleich nach einander zu machen hat, empfohlen hatte, ganz zweckmässig befunden worden.

Schliesslich verlangt Biltz, die Probeflüssigkeiten sowohl bei dem Chlorwasser als auch bei dem Chlorkalk nicht verdünnter zu machen, wie in obigen Vorschriften festgestellt worden, weil die Wirkung des Chlors auf das Eisenoxydulsalz in dem Maasse, wie man mehr Wasser anwende, schwächer und langsamer erfolge, und man eben dadurch ein entsprechend schlechteres (zu niedriges) Resultat erhalte.

Da nun das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak wegen seines, unrichtige Resultate begründenden Gehalts an Ammoniak als chlorometrisches Reagens vom Schauplatze jedenfalls abtreten muss, so dürfte es wohl der Mühe werth seyn zu versuchen, ob nicht das so stabile schwefelsaure *Eisenoxydul-Natron* =  $\text{FeS} + \text{NaS} + 4\text{H}$  = 2288,96 anstatt des jetzt zu obigem Zweck wieder eingeführten und bekanntlich sehr veränderlichen schwefelsauren Eisenoxyduls zweckmässig verwandt werden könnte. Ref. hat das erwähnte



Natron-Doppelsalz deshalb weiter unten speciell nach Graeger's Angaben abgehandelt, und bemerkt daher hier nur noch, dass allemal  $100 \text{ FeS} + \text{NaS} + 4\text{H}$  für 75,939  $\text{FeS} + 7\text{H}$  und umgekehrt  $100 \text{ FeS} + 7\text{H}$  für 131,685  $\text{FeS} + \text{NaS} + 4\text{H}$  äquivalent sind.

Uebrigens sey hier nachträglich noch bemerkt, dass die neue deutsche Pharmacopoe, welche mir erst nach Abfassung des vorhergehenden Referats über Chlorwasser zu Händen gekommen, nicht gerade, sondern nur *nahe* 0,4 Procent Chlor darin angibt, indem sie von 100 Grammen Chlorwasser eine völlige Oxydationsfähigkeit von 3 Grammen Eisenvitriol fordert, wodurch aber nur 0,383 Procent Chlor angezeigt werden. Den 3 Grammen Eisenvitriol würden nun 3,95 Grammen von dem Natron-Doppelsalze äquivalent seyn, so dass man mit der Anwendung von gerade 4 Grammen dieses Doppelsalzes, wenn es sich überhaupt dazu eignet, keine erheblichen Fehler begehen, sondern selbst den angenommenen 0,4 Proc. Chlor noch näher kommen könnte.

Herreshof (Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 413) gibt eine Chlorkalkprüfung an, welche auf der Verwandlung von Zinnchlorür =  $\text{SnCl}$  in Zinnchlorid =  $\text{SnCl}^2$  beruht, und die er der mit arseniger Säure und mit Jod vorzieht, namentlich weil die Reaction damit energischer vor sich gehe und man eine klare Probefflüssigkeit bekomme:

Man löst *einerseits* 30 Grammen Zinnchlorür unter Zusatz von Salzsäure in Wasser, fügt dann noch 10 bis 12 Cub.-Centimeter Salzsäure hinzu und verdünnt genau bis zu 1000 Cub.-Centim. *Anderseits* verreibt man 1 Gramm des zu prüfenden Chlorkalks mit Wasser und bringt diese Mischung in die Zinnchlorürflüssigkeit. Nach der rasch sich vollziehenden Reaction hat man natürlich noch überschüssiges Zinnchlorür in der Flüssigkeit, dessen Menge nun noch bestimmt und von der verwandelten Quantität abgezogen werden muss, um nach dieser letzteren das active Chlor berechnen zu können. Die Bestimmung des unverwandten Rests von  $\text{SnCl}$  geschieht dadurch, dass man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kleister- und Jodkaliumlösung versetzt und nun eine Lösung von Kalibichromat, welche 13,8738 pro Mille von diesem Salz enthält, zufließen lässt, bis eine permanennte blaue Färbung eintritt, um nach der verbrauchten Menge davon den Rest von  $\text{SnCl}$  zu berechnen.

*Acidum muriaticum.* Die Reinigung der Salzsäure von Arsenik nach Bettendorff (Jahresb. für 1871 S. 210) mit Zinnchlorür ist von Hager seiner Zeit zwar mitgetheilt und auch auf die Prüfung der Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. mit Erfolg angewandt, aber erst jetzt (Pharmac. Centralhalle XIII, 52 bei der Salzsäure selbst practisch geprüft worden, und hat er gefunden, dass man nur in dem Falle eine arsenikfreie Säure bekommt, wenn das durch das Zinnchlorür ausgefällte metallische Arsenik vor der Rectification *vollständig* aus der Säure durch Filtration entfernt wird, und dass das durch die Reaction auf das Chlorarsenik entstandene Zinn-

chlorid gar leicht mit überdestillirt und die rectificirte Säure zinnhaltig macht, worauf Ref. auch schon im vorigen Jahresberichte S. 214 aufmerksam machte, während jene völlige Abscheidung des ausgefällten Arseniks nach Hoffstedt & Loven (das. S. 211) gerade nicht erforderlichlich zu seyn schien, vom Ref. aber doch angerathen wurde.

In Folge seiner Resultate scheint Hager dagegen der im vorigen Jahresberichte S. 211 angedeuteten älteren Reinigungsmethode den Vorzug einzuräumen, nach welcher man der Säure ein spec. Gewicht von 1,13 ertheilt, einen etwaigen Gehalt an schwefeliger Säure durch eine angemessene Menge von feinem Braunsteinpulver beseitigt, nun blanke Kupferstreifen 24 Stunden lang einstellt und dieselben nach dem Herausnehmen blank scheuert und nochmals einen Tag lang hineinstellt; die Kupferstreifen haben dann nicht allein alles Arsenik und etwa vorhandenes Thallium aus der Säure auf sich niedergeschlagen, sondern auch einen etwaigen Gehalt an Chlor gebunden und vorhandenes Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt, so dass die Säure, wenn man sie nun rectificirt, nachdem zur Verhinderung einer Regeneration des flüchtigen Eisenchlorids aus dem Eisenchlorür einige Schnitzel von reinem Kupferblech eingelegt worden, vollkommen rein auftritt.

Oster (Pharmac. Centralhalle XIII, 233) hat gefunden, dass man im Sinn der Bettendorff'schen Probe das Arsenik in der Salzsäure leicht, schnell und eben so schön nachweisen kann, wenn man (anstatt Zinnchlorür) geglättetes echtes Stanniol in kleinen Streifen in die Säure einlegt, diese damit etwas kocht und dann abkühlt. Jede Spur von Arsenik färbt sowohl den Stanniol als auch die Säure dunkelbraun. Im Gegenfalle bleibt bei Abwesenheit von Eisenchlorid das Stanniol metallisch blank und in jeden Falle die Flüssigkeit klar.

Zur Reinigung der rohen Salzsäure von Arsenik, Chlor, schwefeliger Säure und Eisenchlorid hat es Diez (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 203) eben so einfach als seit vielen Jahren practisch bewährt gefunden, wenn man sie bis zu 1,14 bis 1,13 specif. Gewicht (in welcher Stärke sie bekanntlich beim Kochen kein Salzsäuregas mehr entbindet) verdünnt, nun mit Schwefelwasserstoffgas so sättigt, dass sie selbst nach wiederholtem Umschütteln noch stark darnach riecht, dann bis zum folgenden Tage ruhig stehen lässt, einen während der Zeit entstandenen Niederschlag durch doppeltes Papier abfiltrirt und die filtrirte Säure sofort der Destillation unterwirft, wobei natürlich der überschüssige Schwefelwasserstoff zuerst weggeht und daher die Säure erst dann in einer reinen Vorlage aufgefangen werden muss, wenn die übergehenden Portionen nicht mehr auf Schwefelwasserstoff reagiren. Die Vorlage wird nicht angekittet, weil dies nicht erforderlich ist und das Lutum der destillirenden reinen Säure leicht wieder einen Gehalt an Eisen ertheilen könnte. Das flüchtige Eisenchlorid ist durch dem Schwefelwasserstoff zu dem nicht flüchtigen Eisenchlorür reducirt, und muss daher die Destillation ausgeführt wer-

den, ehe sich dieses wieder in Eisenchlorid verwandeln könnte. Am Ende pflegt jedoch meist etwas Eisen mit überzugehen, weshalb man die letzten Unzen für sich sammelt und zur Bereitung von Ferrum sesquichloratum anwendet.

Diese Reinigung hat ungefähr dieselbe Bedeutung, wie das schon vor vielen Jahren von Duflos dazu vorgeschlagene, anscheinend in Vergessenheit gerathene, aber viel einfachere Verfahren, nach welchem man in 80 Theilen der bis zu 1,13 spec. Gewicht verdünnten rohen Salzsäure 1 Theil Schwefeleisen sich auflösen lässt (woraus sich dabei der nöthige Schwefelwasserstoff entwickelt), die Säure dann sedimentiren lässt, klar decantirt und rectificirt.

Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 92) hat ferner das Verfahren zur gleichzeitigen *Prüfung* der Salzsäure auf Arsenik und schweflige Säure, welches die mit dem 1. November 1872 in Kraft getretene Pharmacopoea germanica vorschreibt, besprochen und für wenig zuverlässig erklärt. Das Verfahren besteht nämlich darin, dass man die mit der doppelten Menge reinen Wassers verdünnten Salzsäure in eine so lange Probirröhre, dass diese von jener nur zu  $\frac{1}{10}$  gefüllt wird, einbringen, dann einige kleine Stücke von chemisch reinem Zink hineinwerfen, oben in die Oeffnung der Röhre einen Bausch von mit Bleizuckerlösung durchtränkter Baumwolle einschieben, die Mündung der Röhre mit Löschpapier, das mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durchfeuchtet worden ist, überdecken, und die Röhre dann eine halbe Stunde lang ruhig stellen soll. Der aus der Salzsäure durch das Zink sich fortwährend entwickelnde Wasserstoff erzeugt bekanntlich mit etwa vorhandener schwefliger Säure *Schwefelwasserstoff* (Jahresb. für 1857 S. 29) und mit etwa gegenwärtigem Arsenik *Arsenikwasserstoff*, von denen der erstere sowohl die bleihaltige Baumwolle als auch das silberhaltige Papier, der letztere aber nur dieses Papier schwärzen wird; findet man daher nach jener Zeit beide geschwärzt, so ist sowohl schweflige Säure als auch Arsenik vorhanden, während, wenn sich nur die bleihaltige Baumwolle schwärzt, bloss schweflige Säure, und wenn sich nur das silberhaltige Papier schwärzt, bloss Arsenik zugegen ist, was beides nicht der Fall seyn soll.

Diese Prüfungsweise gründet sich offenbar auf die im vorigen Jahresberichte S. 173; 177 und 213 referirten Angaben von Hager über die Prüfung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure auf schweflige Säure, Arsenik etc., und findet Hager sie in der neuen Pharmacopoe nun so auszuführen vorgeschrieben, dass sie nicht immer sichere Resultate gewähren kann, namentlich weil der Baumwollenpfropf wohl nur selten so geräth, dass nicht freie Gänge darin bleiben, bei dessen Durchströmung das Gas nicht allen Schwefelwasserstoff an das Blei abgibt, derselbe also partiell mit durchgehen und das silberhaltige Papier schwärzen kann, auch wenn zugleich kein Arsenik vorhanden ist, weil ferner, wenn einmal die Menge der schwefligen Säure die der arsenigen Säure um ein Vielfaches übersteigen sollte, der aus der ersteren zu

reichlich auftretende Schwefelwasserstoff die Erzeugung von Arsenikwasserstoff ganz unterdrücken und man also dadurch wirklich vorhandenes Arsenik übersehen kann, und endlich weil auch der Baumwollenpfropf, wenn er zu dicht schliesst, durch das Wasserstoffgas herausgetrieben werden oder die Glasröhren sprengen kann.

Es bleibt der Sicherheit wegen mithin nichts anderes übrig, als die Prüfung der Salzsäure auf schweflige Säure und auf Arsenik in dieser Art und Weise nach Hager folgendermassen auszuführen:

*Zunächst* wird die vorschriftsmässige 25procentige Salzsäure mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, dann in eine etwa 15 bis zu 20 Cm. lange und etwa 1,4 Cm. weite Proberöhre so viel davon eingegossen, dass dieselbe nur zu  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{8}$  damit gefüllt ist, nun 1 bis 2 erbsengrosse Stückchen von chemisch reinem Zink hineingeworfen, die Röhre in eine schräge Lage gebracht und die Mündung derselben locker mit einem Kork verschlossen, in dessen unteres Ende 2 Spalten angebracht und in jede derselben ein Streifen von Pergamentpapier eingeklammert worden ist, wovon man den einen auf der nach Aussen gewendeten Seite mit Bleizuckerlösung und den anderen ebenfalls auf der nach Aussen gerichteten Seite mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd überfeuchtet hat. Sollte der Kork zu luftdicht anschliessen, so muss man an demselben der Länge nach eine so feine Rinne anbringen, dass der Austritt von Gas dadurch nicht ganz gehindert ist. Da Arsenikwasserstoff das bleihaltige Papier nicht, sondern nur das silberhaltige Papier schwärzt, der Schwefelwasserstoff aber beide Papiere braun oder schwarz färbt, so ist, wenn nur das bleihaltige Papier gefärbt wurde, allein nur schweflige Säure vorhanden, dieselbe auch sicher erwiesen, wenn beide Papiere gebräunt oder geschwärzt wurden, dadurch zugleich aber noch nicht die Gegenwart von Arsenik constatirt, während wenn nur das silberhaltige Papier eine Bräunung oder Schwärzung erfuhr, jedenfalls nur Arsenik als vorhanden und schweflige Säure als abwesend angesehen werden kann. Um

*Hierauf* oder daneben in dem Falle, wo schweflige Säure erkannt worden war, auch Arsenik sicher nachzuweisen, muss man die schweflige Säure in der Salzsäure zu Schwefelsäure oxydiren und erst alsdann eine ähnliche Prüfung auf Arsenik vornehmen. Jene Oxydation wird leicht bewirkt, wenn man etwa 5 C.-C. der zu prüfenden Salzsäure tropfenweise mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, bis sie sich ganz schwach gelblich oder bräunlich gefärbt hat und schwach nach Chlor riecht, denn dann kann mit dem Zink kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt werden, so dass, wenn man die Säure nun verdünnt und in gleicher Art wie vorhin mit Zink etc. prüft, nur Arsenikwasserstoff entwickelt wird (wofern Arsenik überhaupt vorhanden ist), der das silberhaltige Papier schwärzt. Um dabei aller Täuschung zu entgehen, hat man bei diesem zweiten Versuch in die Probirröhre mittelst des Korks nicht bloss einen silberhaltigen Papierstreifen,

sondern daneben auch einen bleihaltigen Streifen eingeschoben, welcher durch sein Farblosbleiben ausweist, dass man die hinderliche schweflige Säure auch wirklich vollkommen zu Schwefelsäure oxydirt hatte.

Kolb (Compt. rend. LXXIV, 337) hat eine neue genaue Tabelle bearbeitet, woraus man den Gehalt an wahrer Salzsäure (HCl) in Procenten nach dem specifischen Gewicht bei 0° und bei +15° C. erfahren kann:

Sp. Gew. HCl bei 0° HCl bei +15°.			Sp. Gew. HCl bei 0° HCl bei +15°.		
1,000	0,0	0,1	1,125	23,6	24,8
1,007	1,4	1,5	1,134	25,2	26,6
1,014	2,7	2,9	1,143	27,0	28,4
1,022	4,2	4,5	1,152	28,7	30,2
1,029	5,5	5,8	1,157	29,7	31,2
1,036	6,9	7,3	1,161	30,4	32,0
1,044	8,4	8,9	1,166	31,4	33,0
1,052	9,9	10,4	1,171	32,3	33,9
1,060	11,4	12,0	1,175	33,0	34,7
1,067	12,7	13,4	1,180	34,1	35,7
1,075	14,2	15,0	1,185	35,1	36,8
1,083	15,7	16,5	1,190	36,1	37,9
1,091	17,2	18,1	1,195	37,1	39,0
1,100	18,9	19,9	1,199	38,0	39,8
1,108	20,4	21,5	1,205	39,1	41,2
1,116	21,9	23,1	1,210	40,2	42,4
Spec. Gew. HCl bei 0° HCl bei +15°					
1,212 41,7 42,9					

#### Jodum. Jod.

*Jodum purum.* Durch eine Reihe höchst gründlicher Versuche hat Stas (Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte etc. Uebersetzt von Dr. L. Aronstein. Leipzig 1867. Bei Quandt & Händel. p. 137) gezeigt, dass das *Jod*, wenn man es *absolut frei* von Chlor und Brom haben will, entweder in Jodkalium gelöst und aus der Lösung durch Wasser wieder ausgefällt, oder in dem sogenannten Jodstickstoff verwandelt und aus diesem durch freiwillige Zersetzung in Wasser wieder abgeschieden werden muss, wobei Chlor und Brom vollständig, im ersten Fall mit Kalium und im letzten Falle mit Ammonium vereinigt, in der Flüssigkeit bleiben, und dass das so völlig reine Jod in einigen der davon bekannten Verhältnissen etwas verschieden ist. Auch hat er das Aequivalentgewicht des reinen Jods bestimmt und dasselbe zu 1585,71 festgestellt, also nahezu eben so wie schon früher Marignac = 1585,54 gefunden.

Diese für die Chemie höchst wichtigen Thatsachen gehören zwar nicht dem gegenwärtigen Jahr an, aber die genannte Schrift stand mir erst für diesen Bericht zu Gebote, und wenn man auch

eine solche Reinigung und ausserordentliche Vertheuerung des Jods für den Arzneigebrauch vielleicht niemals gesetzlich machen dürfte, so glaube ich doch das Wesentliche davon hier nachträglich referiren zu müssen.

Für die *Reinigung mit Jodkalium* löst man 1 Gewichtstheil Jodkalium (Stas wandte davon 2 Pfund an) in 2 Gewichtstheilen reinen Wasser auf und sättigt die Lösung mit so vielem Jod des Handels, als dieselbe aufzunehmen vermag (wozu fast 4 Gewichtstheile Jod verbraucht werden). Man erhält dabei eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich nun beim Verdünnen mit Wasser unter Schütteln reines Jod abscheidet; um dasselbe aber sicher völlig rein zu erhalten, setzt man nur so lange Wasser zu, dass noch ein Theil unausgefällt bleibt (Stas liess dabei  $\frac{1}{4}$  von dem durch Wasser fällbarem Jod in der Lösung zurück, weil es ihm darum zu thun war, ein absolut reines Jod für wissenschaftliche Forschungen zu haben). Das ausgeschiedene Jod lässt man absetzen und wäscht es nach dem Abgiessen der geklärten Lauge decanthirend mit Wasser, bis dasselbe kein Jodkalium mehr aufnimmt, destillirt es darauf mit Wasser, entfernt das mit überangene Wasser und trocknet es unter einer Glasglocke neben salpetersaurem Kalk, bis dieser nicht mehr feucht wird. Die endliche Reinigung mit Baryt fällt dann mit der zusammen, welche nachher bei dem Jod aus Jodstickstoff angeführt werden wird.

Für die *Reinigung mittelst Jodstickstoff* wird das käufliche Jod (Stas wandte 20 Pfund an, weil er für seine wissenschaftlichen Forschungen sehr viel absolut reines Jod bedurfte) zerrieben und mit so vielem reinen und möglichst concentrirten Ammoniakliquor geschüttelt, dass die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit fast farblos erscheint und dass noch Ammoniak reichlich im Ueberschuss vorhanden ist. Es hat sich dann der bekannte schwarze Jodstickstoff erzeugt und ausgeschieden, welcher bekanntlich heftig explodirt, mit dem aber die folgenden Operationen ganz gefahrlos verlaufen: Nach dem Absetzen desselben wird die geklärte Flüssigkeit abgossen, der Jodstickstoff mit *starkem* Ammoniakliquor decanthirend ausgewaschen, auf einem Trichter abtropfen und darauf noch Wasser deplacirend durchgehen gelassen, und der nun *braune* Jodstickstoff noch feucht in einem grossen Kolben mit der 10fachen Gewichtsmenge reinem Wasser zusammen gebracht, worin er sich unter Entwicklung von Stickgas, Bildung von Jodammonium und Abscheidung von Jod zersetzt, kalt langsam, und rasch beim Erwärmen, aber schon bei  $+70^{\circ}$  bis  $80^{\circ}$  so stürmisch, dass die Flüssigkeit durch das weggehende Stickgas überschäumen kann. Man taucht daher den Kolben nur in so heisses Wasser, dass die Masse darin  $+50^{\circ}$  höchstens  $+60^{\circ}$  warm werden kann, und fährt damit fort, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, worauf man jedoch noch, um jeden Rest von Jodstickstoff zu zersetzen, das Wasser in dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit ist dann eine Lösung von Jod in Jodammonium, enthält aber auch noch ein weisses in kaltem

Wasser etwas schwer lösliches Salz, welches vielleicht jodsaures Ammoniumoxyd ist. Nach dem Erkalten und Absetzen bringt man das ausgeschiedene Jod auf einen Trichter, wäscht es nach dem Abtropfen mit Wasser, destillirt es nun mit Wasser, befreit es von mit übergangenem Wasser und trocknet es unter einer Glocke neben salpetersaurem Kalk, bis dieser nicht mehr feucht wird.

Um das so nach beiden Methoden erhaltene Jod völlig von Wasser und von Jodwasserstoff zu befreien, wird dasselbe 2 Mal nach einander mit 5 Procent seines Gewichts eines reinen und fein pulverisirten kaustischen Baryt (nicht Barythydrat) vermischt und destillirt.

Das so dargestellte absolut reine Jod sieht sowohl fest als auch in einer Glasröhre geschmolzen absolut schwarz aus, mithin anders wie das gewöhnliche Jod. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es keine sichtbaren Dämpfe; es schmilzt erst bei  $+115^{\circ}$  und kocht noch nicht bei  $+200^{\circ}$ , während man gewöhnlich angibt, dass es schon bei  $+107^{\circ}$  schmelze und zwischen  $+175$  und  $180^{\circ}$  koche. Der gesättigte Dampf des Jods ist *intensiv blau* und zwar vom Siedepunkt an bis zur höchsten Hitze, während sein ungesättigter (mit Luft gemengter) Dampf *violett* oder mit einer geringen violetten Tinte *roth* erscheint.

Es ist klar, dass die Laugen von beiden Reinigungsmethoden so viel Jod enthalten, dass man sie in der Praxis sehr vorthellhaft verwerthen kann, und daher habe ich bei beiden Methoden angegeben, was sie enthalten, um hiernach eine zweckmässige Verwerthung zu ermässigen.

Zugleich mit dem Aequivalentgewicht des Jods hat Stas auch das vom Chlor, Brom und Silber mit aller erdenklichen Genauigkeit bestimmt und das von *Brom* = 999,25, das von *Chlor* = 443,23 und das vom *Silber* = 1349,11 gefunden, welche Zahlen fast völlig mit den früheren von Marignac übereinstimmen.

Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 166) hat ferner gefunden, dass das blaue oder blaugrüne Oxydationsproduct, welches bekanntlich das Guajacharz mit Eisenchlorid etc. hervorbringt, von Chloroform mit einer ähnlichen Farbe wie Jod aufgelöst wird, und dass dadurch also bei Gegenwart von Guajacharz leicht ein falscher Schluss auf vorhandenes Jod gemacht werden könnte. Er hatte ein Geheimmittel zu untersuchen und, nachdem er darin bereits Zuckersyrup und ammoniakalische Guajacholzinctur gefunden hatte, wollte er darin auch Jod aufsuchen, zu welchem Zweck er es mit Eisenchlorid versetzte und dann mit Chloroform schüttelte, welches dann eine täuschend ähnliche Färbung annahm, wie von Jod, was sich aber im weiteren Verfolge der Prüfung als nicht vorhanden erwies. Gegenversuche mit Guajacharz oder Guajacholzinctur ergaben dasselbe Resultat, so dass dieses Verhalten auch zur Auffindung von Guajacharz in trüben Mischungen sehr gut angewandt werden kann. — Das durch das Product von Guajacharz gefärbte Chloroform wird schon in einigen Stunden blas-



ser und zuletzt farblos, wodurch man eine Färbung durch Jod schon leicht unterscheidet.

Zur *quantitativen Prüfung* des Jods auf Chlor, Wasser und für Mineralkörper hat Wanklyn (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVIII, 23) in dem für technische Zwecke gewöhnlich angewandten Verfahren verschiedene Verbesserungen ermittelt und mitgetheilt.

Da das Abwägen des Jods wegen seiner Tension offen nicht ohne Verlust ausgeführt werden kann, so bringt man dasselbe in eine kleine verschliessbare und genau tarirte Proberöhre, um diese dann mit dem eingebrachten Jod zu wägen und nach Abzug des Gewichts von der Röhre die Quantität desselben zu erfahren, und um nachher den davon für die Prüfung verwandten Theil durch Wiederwägen etc. genau feststellen zu können.

Für die Prüfung giesst man 40 Cub.-Centim. einer frisch und concentrirt bereiteten Lösung von schwefliger Säure in Wasser in ein Glas von 1 Liter Rauminhalt, schüttet aus obiger Röhre so viel Jod hinein, als sich mit der schwefligen Säure unter Zersetzung von Wasser in Schwefelsäure und Jodwasserstoff umsetzen und sich daher ohne Färbung auflösen kann und sucht diese Lösung durch Umrühren oder Umschütteln zu befördern, während man das dazu verbrauchte Jod in der obigen Weise bestimmt. Ein etwaiger Rückstand von fremden Beimischungen in dem Jod muss abfiltrirt werden. Dann vermischt man die Flüssigkeit mit mindestens  $\frac{1}{2}$  Liter siedendem reinen Wasser, darauf mit Ammoniakliquor im Ueberschuss und nun mit salpetersaurem Silberoxyd, bis keine Fällung dadurch mehr erfolgt. Der entstehende gelbliche Niederschlag ist *Jodsilber*, während von etwa vorhandenem Chlor erzeugtes *Chlorsilber* in der Flüssigkeit durch das überschüssige Ammoniak aufgelöst bleibt.

Das Jodsilber wird durch ein möglichst kleines bei  $+110^{\circ}$  getrocknetes Filtrum ohne Falten abfiltrirt, mit heissem Wasser völlig nachgewaschen, das Filtrum mit dem Jodsilber getrocknet zuletzt bei  $+110^{\circ}$ . Zum Wägen muss nun das Jodsilber geschmolzen werden. Einfacher und sicherer, wie Wanklyn angibt, geschieht dieses wohl auf die Weise, dass man aus dem bei  $+110^{\circ}$  getrockneten und gewogenen Filtrum so viel Jodsilber auf ein Porcellanschälchen bringt, als möglich ist und ohne mitfolgende reducirend wirkende Papierfasern geschehen kann. Wenn man dann das Filtrum aufs Neue bei  $+110^{\circ}$  trocknet und wieder wägt, so erfährt man die auf dem Filtrum sitzen gebliebene Menge von Jodsilber und kann leicht den Feuchtigkeitsgehalt desselben nach dem Verlust berechnen und abziehen, welchen das abgemachte Jodsilber beim Glühen in dem Porcellanschälchen erleidet, um das übrig bleibende durch die Berechnung sich als wasserfrei ergebende Jodsilber dem wirklich geschmolzenen hinzuzurechnen. Das Porcellanschälchen wird vorher genau tarirt, mit dem hineingebrachten Jodsilber bis zum Schmelzen desselben erhitzt, nach dem Erkalten wieder gewogen, worauf aus der Ge-

wichts-Differenz die Menge des wasserfreien Jodsilbers folgt, dem man den obigen berechneten Theil zulegt, um es damit auf Jod zu berechnen, und zwar nach der Gleichung  $100 \text{ AgI} = 54 \text{ J}$ .

Das Chlorsilber wird aus der von Jodsilber abfiltrirtem Lösung in Ammoniak durch Salpetersäure völlig ausgefällt, ausgewaschen, getrocknet, gewogen und nach  $100 \text{ AgCl} = 24,74 \text{ Cl}$  auf Chlor berechnet.

Die fixen Mineralkörper (Kieselsäure, Thonerde, Alkalisalze etc.) werden einfach durch Verflüchtigen einer abgewogenen Menge von Jod als Rückstand erhalten und auf Procente berechnet.

Der Gehalt an Wasser kann wohl aus dem Verlust bestimmt werden, wenn man das Jod an ein Metall bindet und die Jodverbindung entwässert und wägt, aber auch einfach so, dass man 1 Gramm des Jods in eine in Zehntel Cub.-Centimeter getheilte enge Glasröhre bringt, dann 20 Cub.-Centim. Schwefelkohlenstoff dazu setzt, das Jod sich darin auflösen lässt und die Lösung in der verschlossenen Röhre ruhig stellt. Das Wasser scheidet sich dann oben auf ab und kann nach den Theilstrichen der Röhre bestimmt werden.

Nach diesem Verfahren fand Wanklyn in einer käuflichen Probe 88,01 Proc. Jod, 0,52 Proc. Chlor, 0,72 Proc. Mineralkörper und 10,15 Proc. Wasser, und in einer anderen nur 76,21 Proc. Jod, dagegen 0,88 Proc. Chlor, 1,11 Proc. Mineralkörper und 21,80 Proc. Wasser.

Remington (American Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 278) ist eine Portion Jod in die Hände gefallen, welches 25 Proc. Sägespäne (!) beigemischt enthielt, welche darin leicht erkannt werden konnten, und von denen er anzunehmen geneigt ist, dass sie nur durch die Verpackung hineingekommen seyen.

Die *Löslichkeit des Jods* in Säuren ist von Kraus (Buchn. N. Repert. XXI, 385) untersucht, aber nicht quantitativ ermittelt worden, und hat derselbe gefunden, dass sich das Jod in den gewöhnlichen mineralischen und vegetabilischen Säuren mehr oder weniger und in der Wärme mehr als in der Kälte auflöst. Uebergiesst man z. B. 1 Gramm Jod mit 150 C.-C. concentrirter *Schwefelsäure*, so löst es sich beim gelinden Erwärmen mit zwiebelrother Farbe darin auf, und lässt man die Lösung dann ruhig stehen, so setzt sich daraus ein Theil des Jods allmählig krystallinisch wieder ab, während sie eine entsprechend hellere Farbe bekommt. Setzt man ferner concentrirte *Schwefelsäure* zu einer Lösung von Kaliumbiodid oder zu einer Lösung von Jod in Wasser oder in Alkohol, so wird die Mischung trübe und rothbraun und sie setzt dann allmählig Jod ab, ohne ihre rothe Farbe zu verlieren.

Aehnlich wie *Schwefelsäure* verhält sich auch *Salpetersäure* gegen Jod, aber *Salzsäure* löst dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge mit dunkelrother Farbe auf, daher sie auch eine Lösung von Kaliumbiodid oder Jod in Wasser und Alkohol nur dunkelroth färbt, aber nicht trübt. *Phosphorsäure*

löst das Jod in der Kälte langsam und beim Erwärmen rascher mit gelbrother Farbe auf. *Essigsäure*, *Weinsäure* und *Citronensäure* lösen das Jod ebenfalls mit gelbrother Farbe auf.

Eine Lösung des Jods in concentrirter Schwefelsäure färbt sich durch Stärkekleister nicht blau, auch nicht nach dem Verdünnen, wenn Schwefelsäure genug vorhanden ist, wohl aber nach einigem Stehen, wenn es an Schwefelsäure fehlt. Die nicht erfolgende blaue Färbung scheint aus einer Veränderung der Stärke allein nicht erklärt werden zu können, weil auch bei einem Ueberschuss von Kleister die blaue Färbung nicht stattfindet, und dies auch nicht der Fall ist, wenn die Flüssigkeit verdünnt wird und nur eine hinreichende Menge von Schwefelsäure zugegen ist, sondern es scheint eine Art chemischer Verbindung zwischen Jod und Schwefelsäure zu erfolgen. Die Lösung des Jods in Salpetersäure verhält sich gegen Kleister eben so, wie die in Schwefelsäure, während eine mit Salzsäure in der Kälte bereitete Lösung von Jod durch Stärkekleister sofort blau wird, aber nicht, wenn man der Lösung mehr Salzsäure bis zur gelben Farbe zugesetzt hat, im letzteren Falle tritt jedoch langsam eine blaue Färbung ein, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt.

Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure verhindern dagegen die blaue Färbung einer Lösung von Jod in denselben durch Kleister nicht, auch nicht, wenn man sie in grosser Menge zusetzt.

Schwefelkohlenstoff nimmt aus den Lösungen in allen genannten Säuren das Jod mit bekannter Färbung auf, und sind dieselben daher kein Hinderniss für die Entdeckung von Jod.

*Lösliche Jodüre.* Ferriere (Journ. de Pharm. et de Ch. XVI, 107) hat gefunden, dass die löslichen Jodüre durch *Schwefeläther* je nach der Concentration ihrer Lösungen mehr oder weniger rasch in der Weise zersetzt werden, dass sie daraus Jod frei machen: Versetzt man eine mässig starke Lösung mit Stärkekleister und schüttelt man die Mischung mit Schwefeläther gut durch einander, so färbt sie sich bald blau; ist die Lösung verdünnt, so erfolgt die blaue Färbung erst nach 2 bis 3 Stunden, und bei einer sehr stark verdünnten Lösung geschieht die blaue Färbung erst nach mehreren Tagen. Filtrirt man die blaue Mischung, so erfährt die farblos durchgehende Flüssigkeit mit neuem Kleister und Aether aufs Neue dieselbe Färbung, und zwar so oft wiederholt, bis alles Jod aus seiner Verbindung völlig weggenommen worden ist. Auf diese Weise kann man das Jod selbst in Mineralwassern erkennen. Eine Erklärung davon ist noch nicht ermittelt.

Bromüren und Chlorüren kann dagegen das Brom und Chlor durch Aether nicht entzogen werden.

De Vry (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. XVI, 408) ist geneigt, die zersetzende Wirkung des Aethers auf Jodüre einem Gehalt an Ozon zuzuschreiben. Er hat nämlich diese zersetzende

Wirkung schon früher während seiner Functionen bei den Chinapflanzen auf Java beobachtet und zwar zu der Zeit, wo Schönbein's Entdeckung des Ozons die chemische Welt allerwärts beschäftigte. Da er dann vermuthete, dass sein Aether, den er bei seinen chemischen Prüfungen der Chinarinden bedurfte, vielleicht ozonhaltig sey, schüttelte er denselben mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kalkmilch, und als er ihn dann rectificirt hatte, zeigte er die zersetzende Wirkung auf Jodüre nicht mehr, in Folge dessen er dann nur Aether aus Europa kommen liess, der in genannter Art behandelt und rein dargestellt worden, da er sich auf Java weder mit der Bereitung noch Reinigung des Aethers befassen konnte. Ein so gereinigter Aether bleibt dann auch in gut schliessenden Gläsern unwirksam auf Jodüre.

Jedenfalls ersieht man daraus, dass der Aether nur dann auf Jodüre zersetzend wirkt, wenn er irgend einen fremden Körper enthält, der die Zersetzung hervorzubringen vermag, aber gerade kein Ozon zu seyn braucht.

#### Bromum. Brom.

Der im Jahresberichte für 1870 S. 271 nach Adrian mitgetheilten Reinigungsweise des *käuflichen Broms* von Chlor und Jod hat Falières (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. XIV, 253) eine neue, sinnreiche und anscheinend, namentlich wenn man das Brom zur Bereitung von Bromkalium anwenden will, sehr zweckmässige Methode angereicht, welche einfach darin besteht, dass man das Brom mit einer Lösung von Bromkalium in Wasser schüttelnd behandelt und von dieser dann wieder abscheidet. Diese Methode gründet sich auf Falières Erfahrung, dass sich Bromkalium (in Wasser aufgelöst) beim Schütteln mit Chlorbrom unter Abscheidung von reinem Brom in Chlorkalium verwandelt. Jod soll dabei gefällt (?) werden, aber wäre dieses auch nicht oder nicht völlig der Fall, so wäre dasselbe aus einem damit bereiteten Bromkalium, wie weiter unten beim „Brometum kalicum“ angegeben wird, leicht zu entfernen seyn.

Bei der obigen einfachen Behandlung theilt sich ferner ein Gehalt an Salzen von Bromsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, so wie an Chlormetallen in dem Brom der sich in Chlorkalium verwandelnden Bromkaliumlösung mit, so dass das Brom dadurch zugleich auch von diesen Salzen befreit wird. Es handelt sich also bei der neuen Methode wesentlich nur darum, dass man das Brom mit nicht zu wenig, aber auch nicht mit gar zu viel von der Lösung des Bromkaliums und zwar hinreichend lange schüttelnd behandelt, weil man sonst entweder einen Rest von dem Chlor in dem Brom zurücklassen oder Bromkalium unnütz verschwenden würde, welcher Ueberschuss von diesem sich wohl nur durch Ausscheidung seines Gehalts an Brom wieder werthen lassen dürfte. Die Menge des anzuwendenden Bromkaliums kann nicht genau fixirt werden, weil sie natürlich an den verschiedenen

Gehalt an Chlor in dem Brom bedingt wird, und rath daher auch Falières einen Ueberschuss davon anzuwenden, welcher übrigens leichter so bezeichnet als in der Praxis zu ermässigen ist, und den man also verloren geben oder, wie erwähnt, verwerthen muss.

#### Carbonicum. Kohlenstoff.

*Carbo fossilis* s. *Lignum fossile*. Zwischen *Braunkohlen* und *Steinkohlen* scheinen Schinnerer & Morawski (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 185) einen interessanten, beide Reihen bestimmt von einander abgrenzenden Unterschied entdeckt zu haben, welcher nämlich darin besteht, dass die Braunkohlen beim schmelzenden Behandeln mit Kalihydrat oder Natronhydrat wahre *Brenzcatechusäure* geben, dieselbe also entweder schon fertig gebildet enthalten oder neben anderen Producten erzeugen, während wahre Steinkohlen diese Säure unter denselben Umständen nicht liefern, welches Resultat wenigstens alle von den Verff. bis jetzt geprüften Braunkohlen und Steinkohlen ergeben haben.

Zur Gewinnung der Brenzcatechusäure werden die zu Pulver geriebenen Braunkohlen mit der 3fachen Menge Natronhydrat so lange geschmolzen erhalten, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt, die erkaltete braune Masse mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt übersättigt, das Unlösliche abfiltrirt, das Filtrat dagegen mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherauszüge durch Destillation von Aether befreit, wobei eine braune Masse zurückbleibt, welche beim Destilliren für sich ein gelbes Oel und ein weisses krystallisirtes Sublimat liefert, welches die Brenzcatechusäure ist.

Um zu erfahren, welcher Bestandtheil der Braunkohlen die Brenzcatechusäure liefert, behandelten S. & M. die pulverisirten Braunkohlen bis zur Erschöpfung mit Aether, unterwarfen sowohl den extrahirten Rückstand als auch die Masse, welche die Aetherauszüge beim Verdunsten lieferten, der schmelzenden Behandlung mit Kalihydrat und es stellte sich heraus, dass jener extrahirte Rückstand keine Brenzcatechusäure lieferte, wohl aber der Rückstand von den Aetherauszügen, so dass es also die von den Aether aufgelösten bituminösen Stoffe in den Braunkohlen sind, welche die Brenzcatechusäure schon einschliessen oder, wie wahrscheinlicher, hervorbringen.

*Acidum oxalicum*. Zur Reinigung der *Oxalsäure* des Handels von Kali, Kalk und anderen Basen empfiehlt Habedank (Zeitschrift für analytische Chemie XI, 282), dieselbe in möglichst wenig heissem absoluten Alkohol zu lösen, die Lösung noch heiss von den ungelösten oxalsauren Salzen des Kalis, Kalks etc. abzufiltriren und krystallisiren zu lassen, wobei die Säure daraus völlig rein anschiesst, und die Mutterlauge davon nun zum Lösen neuer unreiner Oxalsäure in gleicher Weise anzuwenden, bis man sie schliesslich zur Bereitung von oxalsaurem Ammoniak verwerthet.



Mit möglichster Vermeidung von Fehlerquellen hat ferner Franz (Journal für pract. Chemie N. S. V, 301) eine genaue Tabelle bearbeitet, woraus man nach dem specif. Gewicht bei  $+17^{\circ},5$  ersehen kann, wie viele Procente von einer reinen *krystallisirten Oxalsäure* =  $C^2O^3 + 3HO$  in einer Lösung derselben in Wasser enthalten sind:

Sp. Gew. $\bar{C}H^3$ Proc.	Sp. Gew. $\bar{C}H^3$ Proc.	Sp. Gew. $\bar{C}H^3$ Proc.
1,0032    1	1,0160    5	1,0248    9
1,0064    2	1,0182    6	1,0271    10
1,0096    3	1,0204    7	1,0289    11
1,0128    4	1,0226    8	1,0309    12
		1,0320    12,6.

*Superchloridum carbonicum* =  $C^2Cl^4$ . Das *Kohlensuperchlorid* kann, wie Hardy & Dumontpalier (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4. Ser. XVI, 428) gefunden haben, mit Alkohol eine nach der Formel  $2C^2Cl^4 + C^4H^{12}O^2$  zusammengesetzte Verbindung eingehen, welche ein vorzügliches Anästheticum zu seyn scheint. Man erhält diese Verbindung wenn man 30,8 Theile Kohlensuperchlorid mit 4,6 Theilen (absolutem?) Alkohol vermischt, das Gemisch destillirt und auffängt, was bei  $+66^{\circ}$  übergeht.

Dieser Verbindung haben die Verff. noch keinen besonderen Namen gegeben. Dieselbe ist ein farbloses, klares, sehr bewegliches und angenehm riechendes Liquidum, welches 1,44 spec. Gewicht bei  $+13^{\circ}$  hat, constant bei  $+66^{\circ}$  siedet, und welches sich durch Wasser in Alkohol und Kohlensuperchlorid spaltet. Dieselbe Wirkung üben auch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure aus. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend darauf ein, und unter Ausscheidung von Kohlensuperchlorid bildet sich eine Lösung von Oxalsäure; die anästhesirende Wirkung scheint sich also nur auf den Alkohol zu erstrecken.

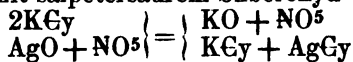
*Sulfidum carbonicum*. Nach Versuchen von Sestini (Gazetta chemica italiana I, 473) ist der Schwefelkohlenstoff in Wasser löslicher, als man gewöhnlich anzunehmen scheint. Nach einer mehrtägigen Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur enthielten 1000 Theile des Wassers 1 Theil Schwefelkohlenstoff völlig aufgelöst. Die Lösung riecht wie derselbe, schmeckt etwas brennend und lässt bei einer Destillation den Schwefelkohlenstoff unverändert und schon zu Anfang derselben übergehen.

*Aqua Amygdalarum amararum concentrata*. Apotheker Koster (Pharmac. Centralblatt von Hager XIII, 106) theilt sein in der letzteren Zeit befolgtes Verfahren mit, nach welchem er dieses Präparat bereitet und demselben die geforderte Stärke ertheilt.

Bekanntlich lässt die Pharmacopoea germanica allemal 12 Theile bittere Mandeln durch kaltes Pressen von fettem Oel befreien, den zerriebenen Presskuchen mit 80 Theilen Wasser und 2 Theilen Alkohol l. a. behandeln und destilliren, bis das Destillat

10 Theile oder so viel beträgt, dass dasselbe in 1000 Theilen 1 Theil Blausäure (natürlich verbunden mit etwa 4 Theilen Bittermandelöl) enthalten. Jeder Practiker wird erfahren haben, dass diese Vorschrift gut ist, wofür sie auch Koster erklärt, und dass bei einer einigermassen gut geführten Operation und bei Anwendung guter Mandeln ein Präparat erhalten wird, welches, wenn man zuerst nur 10 Theile abdestillirt, mindestens so stark ist, wie gefordert wird, gewöhnlich aber stärker ausfällt, und dass es daher vortheilhaft ist, mehrere kleinere Fractionen nach einander nachzudestilliren, um damit jene 10 Theile bis zur verlangten Stärke zu verdünnen, indem man dann aus einerlei Material erheblich mehr von dem Präparat erzielen kann, wodurch allerdings mehrere Bestimmungen der Blausäure sowohl in der Hauptmenge als auch in den Fractionen und äquilibrirende Berechnungen für die Zusätze von den letzteren zu der ersteren nöthig werden (Jahresb. für 1867 S. 219 und für 1871 S. 220).

Koster hat nun seit einiger Zeit angeblich ohne Verletzung der gesetzlichen Vorschrift ein Verfahren in seine Praxis eingeführt, nach welchem zunächst ein Präparat erhalten wird, welches *jedenfalls* stärker ausfällt, wie die Vorschrift fordert, und welches er dann mit destillirtem Wasser bis zum verlangten Gehalt verdünnt, wodurch natürlich der genannte Vortheil verloren geht, und wobei vielleicht nur darin etwas Vorschriftswidriges gefunden werden könnte, dass das mit reinem Wasser verdünnte Präparat in irgend einer Art anders beschaffen sey, als wenn man es mit nachdestillirten noch blausaures Bittermandelöl enthaltenden Fractionen justirt. Das Verfahren besteht nämlich darin, dass Koster nicht gewogene bittere Mandeln zerstampft, das fette Oel daraus abpresst etc., nun erst den daraus hergestellten Presskuchen wägt und von allemal 10 Gewichtstheilen in völlig vorschriftsmässiger Weise 10 Gewichtstheile Wasser abdestillirt, worin der Gehalt an Blausäure ohne Zweifel wohl immer erheblich grösser, als verlangt wird, seyn dürfte. Um nun diesen Gehalt zu ermitteln, wendet Koster nicht die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Erzeugung von Cyansilber und Berechnung desselben auf Blausäure, sondern deren Bestimmungsweise von Liebig (Jahresb. für 1864 S. 140) an, wogegen wohl nichts eingewandt werden kann, wenn dieselbe nur exact ausgeführt wird, wiewohl sie auch (Jahresber. für 1862 S. 118) verwerflich befunden worden ist. Diese Bestimmungsweise gründet sich bekanntlich auf der Umsetzung von Cyankalium mit salpetersaurem Silberoxyd nach der Gleichung



zu salpetersaurem Kali und Kalium-Silbercyanid, welche beiden neuen Salze in Wasser löslich sind, von denen aber das letztere in dem Maasse mehr salpetersaures Kali und niederfallendes Cyansilber erzeugt, als man die Menge des salpetersauren Silberoxyds vergrössert, so dass also gerade bis zu dieser Ausscheidung allemal 1 Atom salpetersaures Silberoxyd 2 Atome Cyankalium oder



Blausäure ausweist. Sehr bequem für die Praxis bereitet nun Koster die Lösung des salpetersauren Silberoxyds genau so stark, dass allemal 10 Grammen von derselben genau die Menge von Blausäure ausweisen, welche in 10 Grammen des Bittermandelwassers enthalten seyn soll (= 1 Promille), nach atomistischer Berechnung mithin so, dass 100 Grammen der Lösung genau 0,3148 Grammen salpetersaures Silberoxyd enthalten. Da man jedoch auf den Wagen der Apotheken wohl 0,31 Grammen, aber dazu nicht auch die daran noch fehlenden 0,0048 wägen kann, so löst man zunächst 1 Centigramm salpetersaures Silberoxyd in 10 Grammen Wasser auf, bringt von dieser Lösung 4,8 Grammen in ein anderes Glass, setzt dazu 0,31 Grammen salpetersaures Silberoxyd und so viel Wasser, dass die entstehende Lösung gerade 100 Grammen wägt, worin dann also genau 0,3148 salpetersaures Silberoxyd enthalten sind, und es ist klar, dass nur dann damit ein richtiges Prüfungsergebnis erzielt werden kann. Eine nur so starke Lösung bietet auch den Vortheil, dass man aus dem, bis zu der erwähnten anfangenden Trübung nöthig werdenden, Mehrverbrauch von derselben sogleich ersehen kann, mit wie viel Wasser das Präparat bis zu dem verlangten Gehalt verdünnt werden muss, die Prüfung selbst geschieht nämlich nun so wie folgt:

Man wägt genau 10 Grammen von dem Bittermandelwasser ab und fügt 10 Grammen von obiger Silberlösung hinzu; beim Durchschütteln wird die Mischung klar werden, weil das Präparat mehr Blausäure enthält als 1 Promille. Dann fügt man allmählig weiter kleine Mengen von derselben Silberlösung nach einander hinzu, bis beim Durchschütteln mit der letzten kleinen Menge eine schwache weisse Trübung von Cyansilber verbleibt, und bestimmt die Quantität von der Silberlösung, welche man dazu mehr als 10 Grammen verbraucht hat, was leicht geschieht, wenn man das Glas mit der Silberlösung tarirt und nachher wieder wägt. Es ist dann leicht einzusehen, dass man für jeden Gramm, der von der Silberlösung bis zur bleibenden Trübung mehr verbraucht wurde, allemal 100 Theile des Destillats mit 10 Theilen destillirtem Wasser zu verdünnen hat, um es auf die gesetzliche Stärke zu bringen, und dass man zum practischen Gebrauch dazu die folgende Tabelle (worin die mit (a) überschriebene Zahlenreihe die zur Versetzung von 10 Grammen Bittermandelwasser gebrauchten Grammen von der Silberlösung, und die mit (b) überschriebene Zahlenreihe entsprechend die Menge des destillirten Wassers in Grammen ausdrückt, womit 100 Grammen des Präparat bis zur verlangten Stärke zu verdünnen sind) bequem verwenden kann:

(a)	(b)	(a)	(b)
10,0	0,0	10,6	6,0
10,1	1,0	10,7	7,0
10,2	2,0	10,8	8,0
10,3	3,0	10,9	9,0
10,4	4,0	11,0	10,0
10,5	5,0	11,1	11,0

(a)	(b)	(a)	(b)
11,2	12,0	12,0	20,0
11,3	13,0	12,1	21,0
11,4	14,0	12,2	22,0
11,5	15,0	12,3	23,0
11,6	16,0	12,4	24,0
11,7	17,0	12,5	25,0
11,8	18,0	13,0	30,0
11,9	19,0	20,0	100,0

Diese Tabelle kann begreiflich auch in völlig gleicher Weise in allen Fällen benutzt werden, wo ein vorgeschriebener grösserer oder geringerer Gehalt an Blausäure bestimmt werden soll, wenn man der Silberlösung einen entsprechend anderen Titre ertheilt, wie z. B. für die bisherige Preuss. Pharmacopoe, welche 1 Theil Blausäure in 720 Theilen Wasser forderte, würde die Silberlösung 0,4375 Grammen salpetersaures Silberoxyd in 100 Grammen enthalten müssen.

Heyder (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 636) hat, nach Vorschrift der früheren Pharmacopoea borussica operirend, immer ein Bittermandelwasser erhalten, welches um so viel stärker war, dass er allemal 10 Theile zu 10,5 bis 13 Theilen verdünnen konnte, ehe der verlangte Gehalt von 1 Gran Blausäure in 720 Gran Wasser erreicht war, und er begreift nicht, wie so vielseitig darüber haben Klagen geführt werden können, dass man die Forderungen der Pharmacopoe nicht inne zu halten vermöge. Diese Klagen dürften seiner Ueberzeugung zufolge nun wohl ganz verstummen, seitdem die neu eingeführte Pharmacopoea germanica nur einen Gehalt von 1 Theil Blausäure in 1000 Theilen Wasser verlange, und weil er nach Vorschrift derselben arbeitend eine viel grössere Ausbeute von einem probehaltigen Wasser bekommen habe, wie dieselbe angebe. Von 4 Pfund Mandeln erzielte er nämlich zunächst 4 Pfund Destillat und darauf noch 2 Pfund, um mit den letzteren, welche noch viel blausaures Bittermandelöl enthielten, die daran zu reichen 4 Pfund bis zu 1 Proc. Blausäuregehalt zu verdünnen. Nachdem dann in beiden Fractionen der Gehalt an Blausäure bestimmt und die darnach berechnete Menge von der zweiten Fraction der ersteren stärkeren zugesetzt worden war, hatte er von allemal 12 Theilen bitteren Mandeln nicht 10 Theile Bittermandelwasser, wie die Pharmacopoe als Norm abzu-destilliren angibt, sondern 18 Theile eines Präparats vor sich, welches 1 Theil Blausäure in 1000 Theilen enthielt. Die zur Verdünnung nöthige Menge vom Nachdestillat wird aber für jede Darstellung und für jede andere Probe der bitteren Mandeln eine verschiedene seyn und daher jedes Mal durch Prüfungen ermittelt werden müssen. Empfehlenswerth und vortheilhaft ist es aber sehr, die Verdünnung nicht mit destillirten Wasser sondern, wie Heyder, mit dem Nachdestillat vorzunehmen, indem man durch dessen Gehalt an blausauren Bittermandelöl ja auch noch eine grössere Ausbeute erzielt.

In der Bereitungsweise glaubt Heyder dadurch eine Verbesserung angebracht zu haben, dass er von dem Alkohol  $\frac{2}{3}$  mit in die Blase bringt, das übrige  $\frac{1}{3}$  aber in das Auffangegefäss giesst und das Destillirende durch eine an die Oeffnung der Kühlröhre gebundene Glasröhre in den kühlgelhaltenen Alkohol einführt.

Ueber die von Mohr in seinem Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode (vergl. auch Jahresb. für 1868 S. 205) angegebene Prüfung des Bittermandelwassers mittelst einer Zehntel-Normal-Kupferlösung gibt Oster (Pharmac. Centralhalle XIII, 233) Folgendes an: „Man kann diese Kupferlösung sehr gut dazu anwenden, das Resultat fällt jedoch exacter aus, wenn man bei der Bereitung der Zehntel-Kupferlösung so viel Ammoniakliquor zusetzt, das eine Zehntel-Kupferoxydammoniaklösung resultirt. Man gebraucht dann zu ein und derselben Quantität Blausäure oder Cyankaliumlösung oder Bittermandelwasser stets bei wiederholtem Versuche das nämliche Volum der Zehntellösung, während man nach Mohr's Methode, je nachdem man Ammoniak mehr oder weniger zusetzte, oder das Ammoniak mehr oder weniger concentrirt war, verschiedene Quantitäten Kupferlösung zu dem nämlichen Quantum von Blausäure gebraucht. Ich habe die Methode umgekehrt, und tröpfele das Bittermandelwasser aus einer Pipette in die Zehntel-Kupferoxydammoniaklösung bis zur Farblosigkeit. Man kann die Grenze sehr gut sehen, indem man die letzte Spur von unzersetztem Kupferoxydammoniak, wenn man die Reaction in einem Glasgefässe auf weissem Papier vornimmt, als blaues Wölkchen allmählig verschwinden sieht. Ein Tropfen nachher zugesetzter Kupferoxydammoniakflüssigkeit färbt dann die Flüssigkeit bläulich. Nach Mohr's Methode ist die eintretende blaue Farbe ein kleiner Fehler, da dieselbe Ueberschuss von Kupferlösung bedingt, und dieser Fehler bei der Empfindlichkeit des einen oder anderen Auges für Farben geringer oder grösser wird. Bei officinellem klaren Bittermandelwasser gebraucht man fast ganz genau 1 Volumen der  $\frac{1}{10}$  Kupferoxydammoniaklösung zu 4 Volumen Bittermandelwasser, und man kann hierauf basirend sich leicht ein Proberöhrchen anfertigen, welches 1 C.-C. der  $\frac{1}{10}$  Kupferoxydammoniaklösung aufnimmt, und bis zur nächsten Marke 4 C.-C. Bittermandelwasser. Bleibt die Flüssigkeit nach dem Durchschütteln blau, so ist das Bittermandelwasser zu schwach; wird sie farblos und nachher opalisirend milchig, ehe die Marke erreicht ist, so ist das Wasser zu stark, und erreicht es die Marke, so kann man es für gut halten. Diese Prüfungsmethode könnte auch für Apotheken-Revisoren genügen, zumal sie rasch von Statuten geht. Oefter ist das Bittermandelwasser etwas trübe vom übergespritzten feinen Mandelbrei (vielmehr wohl von Hydrobenzamid, Ref.). Man kann denselben leicht abfiltriren, wenn man 2 Pfund Wasser mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und eine Nacht über stehen lässt.“

Die Prüfung des Bittermandelwassers und Kirschchlorbeerwassers auf das vorschriftsmässige 1 Promille Blausäure ist ferner

von Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 345) abgehandelt worden. Derselbe hat gefunden, dass die Ungenauigkeit, welche man der Buignet-Mohr'schen Bestimmungsweise mit Kupfervitriol verwerfe, bis zu einem gewissen Grade auch die Liebig'sche Methode mit salpetersaurem Silberoxyd involvire, bei welcher letzteren sich auch noch der Uebelstand hinzugeselle, dass vorhandenes Ammoniak oder Ammoniaksalz ebenfalls auf erzeugtes Cyansilber lösend wirkten und das Resultat sich dadurch entsprechend erhöhe, während derselbe bei dem Buignet'schen Verfahren ganz weg falle, und sich diesem eine stathmetische Form geben lasse, welche für pharmaceutische Zwecke völlig genüge und etwaige Fehler ausgleiche.

Diese stathmetische Form besteht darin, dass man genau 0,65 Gram. kleiner, trockner und reiner Kupfervitriol-Krystalle in so vielem reinen Wasser auflöst, dass die Lösung entweder gerade 50 oder 100 Grammen wägt. Bei Benutzung der letzteren verdünnteren Lösung hat man den Vorthail, dass keine zeitraubenden Berechnungen nöthig werden. Die theoretisch richtige Menge Kupfervitriol, welche in den 50 oder in den 100 Grammenlösung enthalten seyn müsste, beträgt nur 0,6235 Grammen, aber da die Erzeugung der blauen Farbe bis zu einem erkennbaren Grade einen grösseren Aufwand von Flüssigkeit erfordert und dieser Ueberschuss ausgeglichen werden muss, so sind wenigstens die 0,62 Grammen Kupfervitriol nöthig. Zur Prüfung mit beiden ungleich starken Lösungen verwendet man übrigens eine gleiche Menge von Bittermandelwasser oder von Kirschlorbeerwasser, nämlich 27 Grammen, und verfährt damit in der Weise, dass man sie mit 10 bis 12 C.-C. officinellem Ammoniakliquor versetzt, dann in ein kleines weisses Casserol von Porcellan oder in eine auf weisses Papier gestellte cylindrische Flasche von weissem Glas giesst, nun die justirte Kupfervitriollösung hinzu tröpfelt, nach jedem Zusatz durchrührt und mehrere Augenblicke wartet, um zu erfahren, ob die entstehende bläuliche Färbung wieder verschwindet oder ganz schwach bleibt. Um diesen Punkt nicht zu überschreiten und dadurch eine stärkere blaue Färbung hervorzubringen, muss man die Lösung von einem gewissen Punkt an jedesmal zu ganz kleinen Tropfen hinzufügen. Bleibt schliesslich eine eben nur erkennbare bläuliche Färbung, so ist das Zutröpfeln beendet; man hat vorher das Gefäss mit der Kupfervitriollösung genau gewogen, wägt es nun mit dem Rest der Lösung wieder, und was es nun weniger wägt, betrifft die zur Probe verwandte Menge von der Lösung:

a) Hat man die Lösung von 0,65 Grammen Kupfervitriol bis zu 50 Grammen in Wasser gelöst angewandt, so weisen allemal 5 Grammen derselben 0,1 Procent (= 1 Promille) Blausäure aus, und muss daher die von der Lösung verbrauchte und in Grammen bestimmte Menge entweder mit 0,02 multiplicirt oder mit 50 dividirt werden.

b) Hat man dagegen die Lösung von 0,65 Grammen Kupfervitriol bis zu 100 Grammen in Wasser gelöst benutzt, so weisen

natürlich allemal 10 Grammen derselben 0,1 Proc. (= 1 Promille) Blausäure aus, und muss daher in diesem Falle die von der Lösung verbrauchte Menge in Grammen mit 100 dividirt werden. Wären z. B. 13,3 Grammen von der Kupfervitriollösung verbraucht, so enthält das Wasser 0,133 Procent (= 1,33 Promille) Blausäure.

Hätte man endlich in beiden Fällen z. B. 2600 Grammen eines solchen um 0,33 Promille zu starken Wassers gewonnen, so ergibt die Gleichung

$$0,1 : 0,133 = 2600 : 3458,$$

dass man sie bis zu 3458 Grammen (also mit 858 Grammen Wasser) zu verdünnen hat, um ihnen die gesetzliche Stärke von 1 Promille Blausäure zu ertheilen.

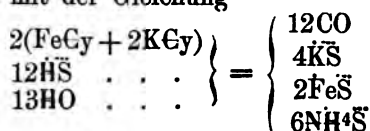
Die expediteste, zugleich aber auch tadelnswertheste Vorschrift zur Bereitung des Bittermandelwassers hat offenbar die Pharmacopoea Norwegica von 1870 gegeben, so dass es Ref. nicht unterlassen zu dürfen glaubt, sie auch hier zur Sprache zu bringen und zu beleuchten. Sie verlangt nämlich 50 Theile einer wässrigen 2procentigen Blausäure und 4 Theile eines blausäurefreien Bittermandelöl mit 146 Theilen eines 64—65volumprocentigen Alkohols und 520 Theilen destillirten Wassers zu vermischen, so dass 100 Theile der Mischung 0,139 Theile wasserfreier Blausäure enthalten. Mit den richtigen Materialien ausgestattet kann man so allerdings jeden Augenblick beliebige Mengen von dem Präparat herstellen, welches zwar die Prüfung auf den Gehalt an Blausäure besteht, aber nicht die auf seine chemische Beschaffenheit. Wir wissen nämlich schon lange, dass Blausäure und Bittermandelöl eine eigenthümliche Verbindung zu gleichen Atomen eingehen, wenn sie sich, wie bei der gewöhnlichen Bereitung des Wassers, aus Amygdalin erzeugen und im *nascirenden Zustande treffen*, und dass die Lösung dieser Verbindung in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd nicht auf Blausäure reagirt. Nun aber hat Feldhaus (Jahresb. für 1863 S. 93) entschieden nachgewiesen, dass Blausäure und Bittermandelöl, einmal getrennt, auf keinerlei Weise zu jener Verbindung vereinigt werden können, und müssen sie daher in dem Präparat neben einander unverbunden existiren, so dass man mit salpetersaurem Silberoxyd direct alle Blausäure ausfällen kann. Ob nun eine solche Lösung dieselben medicinischen Wirkungen besitzt, müssen norwegische Aerzte beobachten und erfahren.

## 2. Elektropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

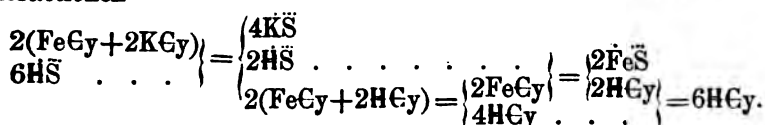
### Kalium. Kalium.

*Cyanetum ferroso-kalicum*. Der von Fownes (Jahresb. für 1844 S. 81 und für 1856 S. 93) entdeckten, mit einer reichlichen Entwicklung von Kohlenoxydgas vor sich gehenden und daher

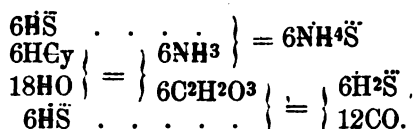
zur Gewinnung desselben practisch angewandten Zersetzung des *Kaliumeisencyanürs* durch concentrirte Schwefelsäure war bekanntlich seither die mit der Gleichung



ausdrückbare und die Endresultate unumstösslich richtig darstellende, aber in sofern zu beschränkte Erklärung gegeben worden, dass sie die der letzteren vorhergehenden Reactionen nicht ausweist. Jehn (Archiv der Pharmacie CC, 148) sucht nun diese Lücke durch die folgenden, nach einander vor sich gehenden Reactionen



und



auszufüllen, daher in den Endresultaten völlig gleich ausgehend, aber die denselben vorhergehenden Reactionen mit der Annahme erklärend, dass sich zunächst 2 Atome Kaliumeisencyanür mit 4 Atomen Schwefelsäurehydrat in 4 Atome schwefelsaures Kali und 2 Atome Wasserstoffsencyanür umsetzen, welches letztere sich darauf durch den Einfluss von 2 Atomen Schwefelsäurehydrat in 2 Atome Eisencyanür und 4 Atome Blausäure spaltet, um dann mit dem Eisencyanür 2 Atome schwefelsaures Eisenoxydul und 2 Atome Blausäure hervorzubringen, worauf die nun vorhandenen 6 Atome Blausäure mit 18 Atomen Wasser unter dem Einfluss von 12 Atomen Schwefelsäurehydrat übergehen in 6 Atome Ammoniak, welche mit 6 Atomen von dem Schwefelsäurehydrat 6 Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd erzeugen, und in 6 Atome Ameisensäure, welche mit den übrigen 6 Atomen Schwefelsäurehydrat zu 6 Atomen Schwefelsäurebiihydrat und zu 12 Atomen Kohlenoxydgas zerfallen.

*Cyanetum ferrico-kalicum* =  $\text{FeCy}^3 + 3\text{KCy}$ . Für die Bereitung des *Kaliumeisencyanids* ist von Rhien (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 338) das folgende, sehr bequeme und vortheilhafte Verfahren angegeben worden:

Eine kalte Lösung des Kaliumeisencyanürs =  $\text{FeCy} + 2\text{KCy}$  in Wasser wird mit so viel roher Salzsäure versetzt, dass dadurch aus 2 Atomen des Salzes nur 1 Atom Cyankalium in Chlorkalium und in Blausäure verwandelt wird, der Sicherheit wegen fügt



man jedoch einen kleinen Ueberschuss von Salzsäure hinzu (100 Theile Kaliumeisencyanür bedürfen nach Rechnung dazu 8,635 Theile *wasserfreier* Salzsäure, und wendet man also 8,75 Theile davon an, so dürfte ein hinreichender Ueberschuss hinzukommen. Selbstverständlich muss von der käuflichen rohen Salzsäure so viel mehr genommen werden, als der aus dem specif. Gewicht derselben zu erkennende, bekanntlich variirende Gehalt an Wasser bedingt). Hierauf fügt man eine klare Lösung von Chlorkalk hinzu, bis die Flüssigkeit mit Eisenchlorid so, wie auf eine Lösung von Kaliumeisencyanid reagirt (Hierbei wirkt das aus dem Chlorkalk resultirende Chlor auf die Blausäure, um damit Salzsäure und Cyan hervorzubringen, welches letztere mit den 2 Atomen Eisencyanür 1 Atom Eisencyanid erzeugt, welches dann mit den 3 Atomen Cyankalium das verlangte Salz bildet (100 Theile Blausäure bedürfen dazu 131,4 Theile Chlor, folglich die Menge von Blausäure, welche 100 Theile Kaliumeisencyanür zu jener Umsetzung mit Chlor hervorbringen (= 6,4 Theile) 8,41 Theile Chlor, und kennt man daher den activen Gehalt an Chlor im Chlorkalk, so kann man auch die danach erforderliche Menge davon auflösen und auf einmal zusetzen, was zu beachten um so empfehlenswerther ist, da man zur Vermeidung weitergehender Producte die eben nöthige Quantität nicht überschreiten darf, aber auch völlig erreichen muss, so dass man, wenn die theoretische Menge bei der Prüfung sich nicht als genügend erweist, mit kleinen Portionen noch nachhelfen muss). Die mit Chlorkalk richtig behandelte Flüssigkeit wird, nachdem man darin den Ueberschuss an Salzsäure mit kohlensaurem Kalk (Champagner Kreide) neutralisirt und dieselbe wieder filtrirt hat, zum Krystallisiren verdunstet. Die sich zuerst erzeugenden Krystalle sind in der Regel völlig rein, während die folgenden Krystallisationen durch Umkrystallisiren von einem geringfügigen Gehalt an Chlorkalium noch gereinigt werden müssen.

*Jodetum kalicum.* Um *Jodkalium* auf einem Gehalt an Bromkalium zu prüfen, hat Melckebeke (Journal de Pharm. d'Anvers XXVIII, 49) ein sehr expedites Verfahren angegeben, welches sich auf die von Chemikern ermittelte Thatsache gründet, dass eine gesättigte Lösung von *einem* Salz auch noch von *anderen* Salzen, die sich nicht damit zersetzen, je nach deren Löslichkeit grössere oder kleinere Mengen aufnehmen kann, und hat insbesondere v. Hauer gezeigt, dass sich z. B. von einem Gemenge isomorpher Salze, wozu Jod- und Bromkalium gehören, genau nur soviel auflöst, wie von demjenigen Salz, welches sich am reichlichsten in Wasser löst, vorausgesetzt, dass man nicht mehr Wasser anwendet, als zur Lösung des letzteren erforderlich ist und dass man dabei auch eine gewisse Temperatur constant inne hält, welche Melckebeke bei allen folgenden Angaben zu  $+16^{\circ}$  normirt hat. Bei dieser Temperatur von  $+16^{\circ}$  lösen 100 Gewichtstheile Wasser 140,1 Theile Jodkalium und nur 63,39 Theile Bromkalium auf, wobei bekanntlich eine Erniedrigung der Temperatur erfolgt,



welche während der Lösung fortwährend wieder auf  $+16^{\circ}$  erhöht werden muss. Eine so gesättigte Lösung von Bromkalium in 100 Theilen Wasser kann nun aber nicht auch noch 140,1 Theile Jodkalium lösen, sondern davon höchstens nur noch 13,15 Theile, und würde jede grössere Menge davon sich zwar auflösen, aber dafür eine entsprechende Menge von dem schwerer löslichen Bromkalium verdrängen und zur Ausscheidung bringen.

Für die Prüfung bereitet man sich daher zunächst eine bei  $+16^{\circ}$  gesättigte Lösung von Bromkalium in Wasser auf die Weise, dass man eine gewisse Menge von reinem Wasser unter Erhitzen mit Bromkalium übersättigt, dann auf  $+16^{\circ}$  erkalten lässt und nun das dabei sich abscheidende Salz aus des Lösung entfernt.

Von dieser bei  $+16^{\circ}$  gesättigten Bromkaliumlösung bringt man 10 Cub.-Centm. in eine Probirröhre, verdünnt sie darin mit 10 Tropfen reinem Wasser und setzt 1 Gramm des zu prüfenden Jodkaliums zerrieben in kleinen Portionen nach einander und unter angemessenem Durchschütteln hinzu: ist das Jodkalium rein, so wird es sich rasch und klar lösen, während ein etwaiger Gehalt an Bromkalium darin ungelöst verbleibt.

Die Verdünnung mit den 10 Tropfen Wasser ist gerade nicht erforderlich, wenn man den 1 Gramm Jodkalium nur zerkleinert, zu kleinen Portionen nach einander und unter gehörigem Umschütteln hineinbringt, in so fern er sich dann in den 10 C.-C. der gesättigten Bromkaliumlösung klar auflösen wird, wenn es frei von Bromkalium ist, allein ohne die 10 Tropfen Wasser könnte bei Vernachlässigung jener Regeln leicht dadurch ein Irrthum entstehen, dass das zu prüfende Jodkalium an einzelne Stellen im Ueberschuss kommen und an diesen entsprechend Bromkalium aus der Lösung verdrängen und abscheiden könnte (dieser Irrthum würde sich aber wohl herausstellen, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit schütteln wollte, indem sich dann das nur lokal ausgeschiedene Bromkalium wohl wieder auflösen müsste).

Ueber eine tadelnswerthe Verordnung des Jodkaliums mit einem Morphinsalze sehe man den Schluss des folgenden Bromkaliums.

Für die Prüfung des Jodkaliums auf überschüssiges ätzendes oder kohlen-saures Kali, auf schwefelsaures und jodsaures Kali, und auf Chlorkalium und Bromkalium sind von der neuen Pharmacopoea helvetica Methoden angegeben, welche nach Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 347) völlig ausreichen und auch in Betreff der ersteren 4 fremden Beimischungen klar genug vorliegen, aber wegen der kurzen Fassung für Chlor- und Bromkalium, wenigstens bei Anfängern, die folgende Erörterung wünschenswerth erscheinen zu lassen:

Zunächst soll man das auf Chlor- und Bromkalium zu prüfende Jodkalium zerreiben, mit der 3 bis 4fachen Menge eines 85 bis 86 gewichtsprocentigen Alkohols kochen, nach dem Erkalten den ungelösten Theil des Salzes abfiltriren und trocknen, um

dann erst diesen letzteren auf Chlor und Brom zu prüfen. Der Zweck dieser einfachen Behandlung ist, in dem ungelösten Salzurückstände sowohl Chlorkalium als auch Bromkalium gegen Jodkalium anzuheufen und sie dadurch leichter und sicherer erkennen zu lassen, namentlich wenn die Menge derselben gering ist.

Von dem genannten Alkohol bedarf nämlich ein Theil Jodkalium 12 (bei + 75° nur 5), 1 Theil Bromkalium dagegen 200 und das Chlorkalium ebenfalls mindestens 200 Theile zur Lösung (Chlornatrium würde, wenn es im Jodkalium vorkäme, 85 Theile Alkohol zur Lösung erfordern). Wäre das Jodkalium auch rein, so würde es sich in der 3 bis 4fachen Menge Alkohol doch noch nicht weder kalt noch heiss völlig lösen, der ungelöste Rückstand in diesem Falle also auch Jodkalium und Bromkalium, wenn diese vorhanden, beigemengt enthalten, weil die vorgeschriebene, selbst zur Lösung von Jodkalium nicht ausreichende Menge des Alkohols vorzugsweise nur das unverhältnissmässig leichter lösliche Jodkalium aufnimmt und eine gesättigte Lösung desselben in Alkohol nur noch sehr geringe Mengen von Chlorkalium und Bromkalium dazu auflösen kann.

Den durch den Alkohol nicht aufgelösten und getrockneten Theil des Jodkaliums soll man dann in seiner gleichen Menge reinen Wassers lösen und der Lösung für allemal 49 Theile des darin aufgelösten Salzurückstandes mit der Lösung von 51 Theilen salpetersaurem Silberoxyd in der gleichen Gewichtsmenge reinen Wassers vermischen, nach gehöriger Wechselwirkung filtriren und das Filtrat weiter mit salpetersaurem Silberoxyd versetzen, wodurch nun keine Fällung mehr erfolgen soll. Darin besteht eine Art quantitativer Differenz-Analyse:

Die 49 Gewichtstheile Jodkalium bedürfen zu gerader Umsetzung zu Jodsilber und salpetersaurem Kali genau 50,18 Gewichtstheile salpetersaures Silberoxyd (wenn die Pharmacopoe rund um 51 Theile fordert, so ist dieses zur Erleichterung des Abwägens geschehen, zumal es sich hier um keine völlig genaue quantitative Ermittlung handelt); wäre also das Jodkalium rein, so würde nach dem Ausfällen mit 51 Theilen Silbersalz jedenfalls kein durch einen weiteren Zusatz von demselben fällbares Salz in dem Filtrat mehr vorhanden seyn, erfolgt aber nach einem weiteren Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd noch eine Trübung oder Niederschlag, so erweist sich dadurch ein Gehalt an Chlorkalium oder Bromkalium, weil das Jod die stärkste Verwandtschaft zum Silber besitzt und Chlor und Brom daher erst dann durch das Silbersalz zur Ausfällung an die Reihe kommen, wenn alles Jod als Jodsilber ausgefällt worden ist, und weil 49 Theile Chlorkalium etwa 110 und 49 Theile Bromkalium 70 Theile salpetersaures Silberoxyd zu völligem Ausfällung bedürfen.

Ob dann der durch das salpetersaure Silberoxyd noch *nachträglich* entstandene Niederschlag entweder bloss Chlorsilber oder Bromsilber oder aus beiden gemengt ist, erfährt man leicht, wenn man ihn auswäscht und mit Ammoniakliquor behandelt, worin sich

Chlorsilber leicht, aber Bromsilber nicht auflöst, und waren beide vorhanden, so löst er sich in dem Ammoniakliquor nur theilweise und das Filtrat von dem ungelösten Bromsilber scheidet dann auf Zusatz von Salpetersäure das Chlorsilber ab. (Diese weitere Verfolgung des nachträglich durch Silbersalz erzeugten Niederschlags fordert die genannte Pharmacopoe nicht, aber sie verlangt noch, das vorher ausgefällte Jodsilber mit Ammoniakliquor zu behandeln, dann zu filtriren und das Filtrat mit Salpetersäure zu versetzen, wodurch nur kein Chlorsilber niederfallen soll.)

Dass die genannte Pharmacopoe zur Anhäufung des etwa vorhandenen Chlorkaliums und Bromkaliums nicht Wasser, sondern Alkohol gewählt und vorgeschrieben hat, hat nach Flückiger seinen Grund in der ungleich leichteren und weit weniger von einander verschiedenen Löslichkeit des Jodkaliums, Bromkaliums und Chlorkaliums in Wasser.

Die im Vorhergehenden nach Melckebeke angegebene Prüfungsmethode findet Flückiger zwar wohl der Beachtung werth, aber nicht so befriedigend, wie die der Schweizer Pharmacopoe, weil die Löslichkeit der betreffenden Salze zu wenig verschieden sey, und weil sie weder Chlorkalium noch andere Verunreinigungen berücksichtige.

Flückiger erinnert dann noch an das von der Pharmacopoea helvetica nicht berücksichtigte, aber mögliche Vorkommen von Cyankalium im Jodkalium (Jahresber. für 1871 S. 215). Auch zur Auffindung desselben hält er die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Behandlung des Jodkaliums mit Alkohol zweckmässig, weil sich das Cyankalium dabei in dem davon nicht aufgelösten Theil angehäuft haben würde. Zur Nachweisung des Cyankaliums soll man dann berücksichtigen 1) den Geruch nach Ammoniak, wenn man die Lösung des Salzes kocht; 2) die Erzeugung von Berlinerblau, wie ich sie schon wiederholt in den vorhergehenden Jahresberichten angegeben habe, und 3) eine Fällung durch salpetersaures Silberoxyd und Glühen des Niederschlag, wobei sich Jodsilber nicht zersetze, aber Cyansilber in der Art, dass man dann Silber mit Salpetersäure ausziehen könne.

Endlich macht Flückiger sowohl der Pharmacopoea helvetica als auch allen anderen Pharmacopoen den Vorwurf, dass sie wohl Prüfungen bei den Arzneikörpern angeben, nicht aber dieselben mit einigen Identitäts-Reactionen eröffnen, d. h. dass sie zunächst nicht wenigstens solche Reactionen angeben, wodurch erkannt werden könnte, dass der zu prüfende Körper auch der ist, welcher es seyn soll. Dieser Mangel ist auch schon öfter ausgesprochen (z. B. Jahresber. für 1862 S. 5) worden.

Zur Prüfung des Jodkaliums auf Bromkalium gibt endlich Lepage (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XV, 103) ein maassanalytisches Verfahren an, welches sich darauf gründet, dass Quecksilberchlorid wohl Jodkalium ausfällt, aber nicht Bromkalium, weil das mit diesem entstehende Quecksilberbromid in Wasser löslich ist, und welches jedenfalls voraussetzt, dass man sich vorher erst

von der Abwesenheit von Chlorkalium, kohlen saurem und jodsaurem Kali in dem zu prüfenden Jodkalium überzeugt hat.

Einerseits löst man 1 Gramm des zu prüfenden Jodkaliums in 30 Grammen reinem Wasser, und anderseits 1 Gramm Quecksilberchlorid in 20 Cub.-Centimeter reinem Wasser. Die letztere Lösung tropft man nun aus einer graduirten Burette in die erstere, bis alles Jod als rothes Jodid ausgefällt worden. Ist das Jodkalium rein, so wird man von des Quecksilberchloridlösung 16 Cub.-Centimeter zur Ausfällung nöthig haben, und war Bromkalium vorhanden, so wird man im Verhältniss der Menge desselben weniger von der Quecksilberchloridlösung nöthig haben, und kann dann nach diesem Minderverbrauch den Gehalt an Bromkalium leicht quantitativ ermässigen. — In der von dem Quecksilberjodid abfiltrirten Flüssigkeit kann das Brom auch noch durch bekannte Reactionen nachgewiesen werden.

*Brometum kalicum.* Ueber das in neuester Zeit sehr in Aufnahme gekommene *Bromkalium* ist von Falières eine mit Resultaten eigner Studien bereicherte „Monographie chimique et pharmaceutique du Bromure de Potassium“ bearbeitet worden, welche Poggiale (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XIV, 247—255) referirend mittheilt. Für die

*Bereitung* hat es am zweckmässigsten befunden, nicht allein *reines Brom* sondern auch *reines Kalibicarbonat* anzuwenden (das erstere aus dem käuflichen nach dem von ihm bereits S. 274 angegebenen Verfahren gereinigt, und das letztere, weil die verschiedenen Formen von kaustischem Kali nie völlig rein zu Gebote ständen) und damit in folgender Art zu operiren:

Man löst 100 Gewichtstheile Kalibicarbonat  $= \text{K}\ddot{\text{C}} + \text{H}\ddot{\text{C}}$  in 500 Theilen Wasser, setzt 80 Gewichtstheile reines Brom und wenn dass dadurch erfolgende Aufbrausen nachgelassen hat, eine Mischung von 30 Theilen eines 0,875 specif. Gewicht besitzenden Ammoniakliquors und 90 Theile eines reinen Wassers hinzu, verdunstet in einer Porcellanschale bis zur Trockne, setzt das Erhitzen der trocknen Salzmasse fort, bis sich keine weissen Dämpfe von kohlen saurem Ammoniak daraus mehr entwickeln, und darauf zum Schmelzen, bis sich darin das bromsaure Kali unter Entwicklung von Sauerstoff völlig in Bromkalium verwandelt hat, löst nun dieselbe in Wasser, fügt der Lösung Bromwasser (wie viel?) hinzu und verdunstet sie zum Krystallisiren.

Hierbei wird man an die so einfach und practisch erscheinende Bereitungsweise des Bromnatriums von Castelholz (Jahresb. für 1870 S. 291) erinnert, nach welcher man sicher auch eben so einfach und practisch das Bromkalium wird herstellen können, wenn man zur Zersetzung des Bromammoniums nicht kohlen saures Natron, sondern, der Reinheit wegen, in dem Falle doppelt kohlen saures Kali anwendet, wo ein reines einfach kohlen saures Kali nicht vorliegt. Bei einer Vergleichung damit erscheint das Verfahren von Falières weder einfacher und practischer

noch völlig erklärbar, denn 100 Theile Kalibicarbonat und 80 Theile Brom stehen genau in dem Atom-Verhältnisse wie 1:1 oder wie 6:6, und müssten sich dieselben bei einer gehörigen Behandlung mit Wasser unter Entwicklung von 12 Atomen Kohlensäure gerade auf umsetzen in 5 Atome Bromkalium und 1 Atom bromsaures Kali =  $\text{KO} + \text{BrO}_5$ , und sieht man daher auf den ersten Blick nicht ein, warum noch der Ammoniakliquor zugefügt werden soll, denn dass jene Umsetzung wirklich vor sich geht, folgt aus den Angaben, dass dieses Ammoniak erst zugesetzt werden soll, wenn die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört habe, und dass nachher die trockne Salzmasse zur Zersetzung von bromsaurem Kali geschmolzen werden müsse. Inzwischen will es scheinen, wie wenn jene Umsetzung unter den erwähnten Umständen durch Erzeugung von Kaliumbibromür =  $\text{KBr}_2$  nur zur Hälfte erfolge und mithin die Hälfte des Kalibicarbonats intact bleibe, weil Falières gefunden zu haben am Ende hinzufügt, dass sich bei dieser Operation das Bromammonium mit unverändert gebliebenem Kalibicarbonat in Bromkalium und in kohlensaures Ammoniak umsetze, welches letztere Salz dann das betreffen würde, welches bei der Bereitung weggeraucht werden soll, und dass dieses sich so verhalten dürfte, scheint aus einer Berechnung zu folgen, nach welcher die von Falières geforderte Menge von Ammoniakliquor nur wenig mehr beträgt, als zur Verwandlung von 40 Theilen Brom (die Hälfte der vorgeschriebenen 80 Theile) in Stickgas und in Bromammonium erforderlich seyn würde. Falières Methode würde somit zur Hälfte der von Castelholz entsprechen und nur halb so viel Ammoniak beanspruchen wie die von Letzterem, dafür aber einen Gehalt an bromsauren Kali in die Masse bringen, welches durch schmelzendes Glühen zu Bromkalium reducirt werden muss, wobei jedoch in analoger Art, wie beim Jodkalium bekannt, ein wenig Kali frei wird, welches dann noch mit Bromwasserstoff zu neutralisiren ist, aber nicht mit Bromwasser, wie Falières vorschreibt, weil dadurch ja aufs Neue eine entsprechende Menge von bromsaurem Kali in das Präparat gelangen müsste. Da nun aber einerseits der Preis des Ammoniakliquors gegenwärtig kaum zu berücksichtigen seyn dürfte und anderseits sowohl das Schmelzen der Salzmasse immer eine unangenehme Arbeit ist, als auch die Herstellung des nöthigen Bromwasserstoffs eine besondere Operation voraussetzt, so scheint Falières' neue Methode keine erhebliche Vorzüge zu gewähren. —

*Reinigung* des Bromkaliums von Jod wird nach Falières durch die von Baudrimont (Jahresb. für 1868 S. 208) und Bobierre & Herbelin (Jahresber. für 1869 S. 230) angegebene Behandlung mit Brom ohne Schwierigkeit erreicht. — Eine besondere Aufmerksamkeit hat Falières endlich auf die

*Prüfung* des Bromkaliums gerichtet und dabei den bereits von Adrian (Jahresb. für 1870 S. 283) und Austie (das. S. 284) darin erkannten und quantitativ bestimmten fremden, vielleicht nur durch eine nachlässige und unvollkommene technische Ge-



winnung hinein gekommenen Salzen (Chlorkalium, Jodkalium, bromsaurem Kali, schwefelsaurem Kali, kaustischem oder kohlen-saurem Kali und Wasser) auch noch salpetersaures Natron hinzugefügt, welches er in mehreren Proben des Bromkaliums im englischen Handel vorfand, und welches absichtlich zugesetzt worden zu seyn scheint. Ref. lässt nun die von Falières angegebenen Prüfungen auf die einzelnen fremden Körper folgen:

Das *Wasser* erkennt man bekanntlich schon leicht, wenn man das Bromkalium in einer längeren Probirröhre in der Spiritusflamme erhitzt, wobei es sich daraus verflüchtigt und oben die Innenwand der Röhre feucht beschlägt.

Das *schwefelsaure Kali* ist ferner leicht durch Chlorbarium zu entdecken, wenn ein dadurch etwa entstehender Niederschlag sich nicht in Salzsäure oder Salpetersäure löst.

Das *Jod* oder vielmehr Jodkalium kann darin aufgefunden werden, wenn man das zu prüfende Bromkalium in Wasser löst, in der Lösung durch Chlorwasser, oder Säurestufen von Stickstoff, oder nach Reynoso (Jahresb. für 1849 S. 95) mit Wasserstoff-superoxyd, oder nach Henry (Jahresber. für 1856 S. 91) und Lambert (das. für 1868 S. 204 und für 1870 S. 274) mit übermangansaurem Kali, oder nach Hempel (das. für 1858 S. 100) mit Eisenchlorid, oder nach Luchs und Lea (das. für 1866 S. 181) mit chromsaurem Kali, oder nach Baudrimont & Phipson (das. für 1868 S. 207) mit Bromwasser etc. das Jod freimacht und dann in bekannter Art mittelst Stärke oder Chloroform etc. constatirt. Wohl selten dürfte wegen des höheren Preises der Gehalt an Jod so gross vorkommen, dass sich bei jenem Freimachen etwas Jod in fester Substanz abscheidet. Falières zieht die Freimachung des Jods mittelst Eisenchlorid allen anderen der genannten Körper vor, und führt die Prüfung damit auf die Weise aus, dass er die Lösung des zu prüfenden Bromkaliums in einer Probirröhre mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, die Röhre mit einem Kork verschliesst und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt: Bromkalium wird nicht durch Eisenchlorid zersetzt, aber aus Jodkalium wird durch letzteres Jod freigemacht, was dann je nach der Menge in festem Zustande niederfällt oder sonst ja leicht durch Färbung des hinzugefügten Kleisters oder Chloroforms erkannt wird. Man kann auch etwas von der Flüssigkeit abdestilliren und das Jod im Destillat suchen.

Die neue Pharmacopoea germanica schreibt zur Auffindung des Jods vor, die Lösung des Bromkaliums in Wasser mit etwas rauchender Salpetersäure zu versetzen und dann mit Chloroform zu schütteln, was sich durch Jod dann nicht violettroth färben soll. Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 305) erklärt diese Reactionen nur für den Fall elegant, dass das Bromkalium frei von bromsaurem Kali ist, bei dessen Gegenwart aber die Jodfarbe durch gleichzeitig freiwerdendes Brom verdeckt werde. Eine in allen Fällen sichere und ungemein scharfe Prüfung auf Jod besteht nach demselben dagegen darin, dass man 0,1 Gramm des

Pulvers von gut durch einander geschüttelten Krystallen des Bromkaliums in 10 bis 12 Cubic-Centim. officinellem Ammoniakliquor auflöst und nur einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zufügt, indem dann eine beim Umschütteln nicht wieder verschwindende Trübung jedenfalls Jodsilber ist und dieses also einen Gehalt an Jodkalium constatirt.

Das *bromsaure Kali* wird leicht durch eine gelbgrüne Färbung erkannt, wenn man die Lösung des Bromkaliums mit reiner farbloser Salzsäure versetzt (die neue Pharmacopoea germanica schreibt dazu verdünnte Schwefelsäure vor), indem durch diese Säuren sowohl Bromwasserstoffsäure als auch Bromsäure frei werden, die sich in Wasser und freies Brom umsetzen, welches letztere färbend wirkt, während reines Bromkalium damit nur freie Bromwasserstoffsäure erzeugt, welche nicht färbt.

Das *kaustische oder kohlenaure Kali* zeigt sich nach Falières schon sehr auffällig, wenn man ein kleines Stückchen Jod in der Lösung des Bromkaliums sich auflösen lässt: ist das Salz völlig neutral, so erfolgt die Lösung mit gelber Farbe, dagegen ohne Färbung, wenn jene Alkalien überschüssig vorhanden sind, weil diese sich mit dem Jod zu farblosen Salzen umsetzen. Das kohlenaure Kali würde auch mit Chlorbarium oder Chlorcalcium einen weissen Niederschlag geben, der sich mit Brausen in Salpetersäure löst (Ueber besondere Nachtheile eines Gehalts an überschüssigen Alkali wird Weiteres unten nach Chase vorkommen).

Das *salpetersaure Natron* bewirkt eine Entwickelung von rothen, aus Brom und Untersalpetersäure bestehenden Dämpfen, wenn man das Bromkalium in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt, während ein reines Bromkalium damit nur weisse Dämpfe von Bromwasserstoffsäure mit einer sehr geringen Menge von freiem Brom in röthlich gelben Dämpfen hervorruft. Diese Prüfung genügt nach Falières bei sehr geringen Mengen von salpetersaurem Natron jedoch nicht, und es ist dann erforderlich, die Salpetersäure und das Brom in dem vorliegenden Bromkalium nach bekannten Methoden quantitativ zu bestimmen. — Für

Das *Chlorkalium* hat Falières endlich die im Jahresberichte für 1868 S. 208 nur kurz angedeutete, auf der Ausfällung mit salpetersaurem Silberoxyd und Differenz-Berechnung des Niederschlags nach Baudrimont beruhende Nachweisung und quantitative Bestimmung so einfach und practisch ausführbar gemacht, dass er das Verfahren dabei die *Bromometrie* nennt, wozu er insbesondere aus dem Grunde veranlasst wurde, dass das Chlorkalium am allerhäufigsten und belangreichsten im Bromkalium vorzukommen pflegt.

Schon Baudrimont hatte durch Berechnung festgestellt, dass 1 Gramm *Bromkalium* zur völligen Ausfällung nur 1,427, dagegen 1 Gramm *Chlorkalium* 2,279 Grammen salpetersaures Silberoxyd erfordert. Hiernach würde also eine Mischung von 0,9 Grm. Bromkalium und 0,1 Grm. Chlorkalium (zusammen = 1 Grm.)



zur vollständigen Ausfällung nicht 1,427 sondern 1,5122 Grm. salpetersaures Silberoxyd in Anspruch nehmen, denn

$$1,427 \times 0,09 + 2,279 \times 0,1 = 1,5122,$$

und es ist klar dass, wenn ein vorliegendes Bromkalium  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Chlorkalium enthielte und die Lösung von 1 Gramm eines solchen Bromkaliums mit 1,427 Grm. salpetersaurem Silberoxyd versetzt worden wäre, noch weitere 0,0852 Grm. salpetersaures Silberoxyd zugesetzt werden müssten, um die Lösung vollständig auszufällen, woraus dann wiederum folgt dass, wenn man 0,852 Grammen salpetersaures Silberoxyd in so vielem Wasser löst, dass die Lösung genau 100 Cub.-Centim. beträgt, jeder Cub.-Centimeter von dieser Lösung, welcher nach dem Versetzen von 1 Gramm Bromkalium mit 1,427 Grm. salpetersaurem Silberoxyd zur völligen Ausfällung noch weiter nöthig seyn würde, genau 1 Procent Chlorkalium in dem Bromkalium ausweist, 5 also 5, 10 mithin 10 etc. Eine solche zur Nachfällung und damit zur quantitativen Ermittlung bestimmte Lösung, welche 0,852 Grm. salpetersaures Silberoxyd in 100 Cub.-Centim. enthält, nennt Falières den *bromometrischen Liquor*, und mit demselben ausgerüstet ist dann die Prüfung offenbar sehr einfach in folgender Art auszuführen:

Man löst 1 Gramm von dem zu prüfenden Bromkalium in 30 bis 40 Grammen Wasser und fügt die Lösung von genau 1,427 Grm. salpetersaurem Silberoxyd hinzu, wodurch also, wenn das Salz rein ist, eine völlige Ausfällung stattfindet; nach dem sich der Niederschlag dann abgesetzt hat, lässt man zu der Flüssigkeit aus einer Burette einen Cub.-Centimeter nach dem anderen von dem bromometrischen Liquor fliessen, bis nach jedem derselben beim Durchschütteln keine Trübung mehr entsteht, und berechnet also für jeden dazu verbrauchten Cub.-Centim. 1 Procent Chlorkalium in dem Bromkalium.

Inzwischen ist es leicht einzusehen, dass diese Prüfung und Bestimmung nur dann ein richtiges Resultat gewähren kann, wenn man sich von der Abwesenheit aller der übrigen im Vorhergehenden genannten Beimischungen überzeugt hat. Enthielt das Bromkalium z. B. salpetersaures Natron, so würden 1 Gramm desselben entsprechend auch weniger salpetersaures Silberoxyd, wie 1,427 Grm., zur Ausfällung bedürfen. Zu einem richtigen Resultat würde man also alle jene Beimischungen erst aufsuchen und quantitativ bestimmen müssen, um sie von dem Bromkalium für die Bromometrie abziehen zu können, ihnen entsprechend also mehr Bromkalium oder weniger salpetersaures Silberoxyd anzuwenden haben.

Zur qualitativen Ermittlung eines Gehalts an Chlorkalium in Bromkalium hat die neue Pharmacopoea germanica ferner das im Jahresberichte für 1868 S. 208 mitgetheilte Verfahren von Baudrimont vorgeschrieben, nach welchem man das Bromkalium mit einer gleichen Gewichtsmenge Kalibichromat zusammenschmelzen, die erhaltene Schmelze mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen, damit erwärmen und das sich dann entwickelnde Gas in Ammo-

niakliquor einleiten soll: reines Bromkalium entwickelt dann nur Bromgas, welches sich ohne Färbung darin auflöst, chlorkaliumhaltiges Bromkalium entwickelt daneben auch Chlorochromsäuregas, wodurch sich das Ammoniak gelb färbt.

Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 305) glaubt dafür die folgende Prüfung auf Chlorkalium empfehlen zu können:

Man löst einerseits von dem Pulver mehrerer verschiedener aussehender Krystalle des Salzes 0,1 Gramm in 3 bis 4 Cub.-Centim. Wasser, und anderseits 0,26 Gramm. salpetersaures Silberoxyd in 3 bis 4 Centim. Wasser; beide Lösungen werden in einer Probiröhre vermischt und nach einem Zusatz von etwa 2 C.-C. Salpetersäure kräftig durch einander geschüttelt. Das erzeugte Bromsilber (incl. Chlorsilber) setzt sich rasch ab und wird, nach dem Abgiessen der Flüssigkeit, nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und dieses nach dem Klären wieder abgegossen. Dann wird der Niederschlag mit einer Mischung von 3 C.-C. Wasser und 3 C.-C. der officinellen Lösung von Ammonium carbonicum etwa 2 Minuten lang durchgeschüttelt, filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt; war der Niederschlag nur Bromsilber, so erzeugt sich durch die Salpetersäure nur eine so schwache opalisirende Trübung, dass sie die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht aufhebt, während bei Gegenwart von Chlorsilber die Flüssigkeit milchig trübe wird und Chlorsilber abscheidet.

Diese Prüfung beruht einerseits darauf, dass beim Versetzen einer Lösung von Bromkalium und Chlorkalium mit salpetersaurem Silberoxyd zuerst Bromsilber und erst dann Chlorsilber niederfällt, die ganze Menge von Brom und von Chlor also an Silber gebunden niedergeschlagen werden, und anderseits darauf, dass Chlorsilber in der verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak sehr leicht, das Bromsilber aber nur zu minimalen Spuren löslich ist. — Für pharmaceutische Zwecke hält daher Hager seine Prüfungsmethode für völlig ausreichend.

Rump (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 537) hat die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene Prüfungsmethode des Bromkaliums auf Chlor von Baudrimont ebenso compendiös wie scharf befunden, aber kein Bromkalium bekommen können, welches die Probe bestand, d. h. absolut frei von Chlor war, wie doch die Vorschrift verlangt. Er betrachtet es daher auch nicht als ein Verbrechen, wenn ein Präparat, wie das Bromkalium, eine Spur von Chlorkalium enthalte, dessen Entfernung den Fabrikanten solche Schwierigkeiten mache, dass selbst bei einem erhöhten Preise kein völlig reines Präparat geliefert werden könne, und er wird dadurch zu der Ansicht geführt, dass die neue Pharmacopoe der Wissenschaft wohl eine völlige Rechnung trage, nicht aber zugleich auch der practischen Möglichkeit, indem es sich hier um eine Prüfungsmethode handle, welche nicht allein den Gehalt an Chlor ausweise, sondern auch den Belang feststelle, bis zu welchem das Chlor als unvermeidlich überhaupt nur vorhanden seyn dürfe, und zu diesem Zweck findet er das im Vorhergehenden



speciell erörterte differenz-analytische Verfahren von Falières (den er dabei aber nicht als Autor nennt) völlig geeignet, wenn man es in der folgenden bequemen Weise dabei in Anwendung bringe:

Man löst 1 Gramm salpetersaures Silberoxyd in 99 Grammen reinem Wasser, um diese Lösung als Titirflüssigkeit zu gebrauchen. Daneben zerreibt man mehrere Krystalle von dem zu prüfenden Bromkalium und löst von dem Pulver 0,7 Grammen in so vielem reinen Wasser, dass die Lösung ebenfalls 100 Grammen wägt. Nun stelle man 2 Probirröhrchen auf jede Schale einer genau ziehenden Tarirwage eine, und gleiche von obigen Probeflüssigkeiten etwa 5 oder 10 Grammen genau gegen einander aus, wodurch man eine grössere Uebereinstimmung erzielt, als wenn man jede derselben für sich abwägt. Nachdem dann die beiden somit genau abgewogenen Lösungen durch ein paarmales Hin- und Herübergießen gemischt sind, füge man ein Paar Tropfen Salpetersäure hinzu, schüttele nochmals kräftig durch einander und filtrire; gibt das Filtrat dann auf Zusatz von einem Tropfen der Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd nur eine leichte Opalisirung zuerkennen, so ist das Bromkalium für hinreichend rein zu betrachten. Noch ausschlaggebender würde diese Probe beim Jodkalium seyn, jedoch mag es da bei der bisherigen sein Bewenden haben, wenn sie auch umständlicher ist und mehr Material erfordert (vergl. jedoch im Vorhergehenden die Prüfung des Jodkaliums nach der Pharmacopoea helvetica). Eine maassanalytische Prüfung mit der Silberlösung fand Rump nicht anwendbar, weil sich die Flüssigkeit nicht klärt.

In ähnlicher Weise würde nach Rump's Ansichten auch die Prüfungsweise des Bromkaliums in der neuen Pharmacopoea helvetica zu beanstanden seyn, indem dieselbe kurz und bündig vorschreibt, einerseits 7 Theile Bromkalium in 30 Theilen reinem Wasser und anderseits 10 Theile salpetersaures Silberoxyd in 20 Theilen reinem Wasser aufzulösen, beide Lösungen zu vermischen, kräftig durch einander zu schütteln, zu filtriren, und das Filtrat soll sich dann durchaus nicht mehr weder durch Salzsäure noch durch salpetersaures Silber trüben. — Eine Trübung durch das Silbersalz würde also Chlor ausweisen, und eine Trübung durch die Salzsäure würde einen Gehalt an durch das Silbersalz nicht fällbaren Salzen zu erkennen geben.

Wie nachtheilig und gefährlich ein Gehalt an überschüssigen ätzenden oder kohlensaurem Kali verlaufen kann, zeigt folgende Mittheilung von Chase (Americ. Journal of Pharmacy 4. Ser. II, 246). Ein Arzt hatte eine Mixtur von 4 Gran *Morphium sulphuricum*, 2 Unzen *Aqua Cinnamomi*, 3 Drachmen *Kalium bromatum*, 1½ Unze *Syrupus toltanus* und 3 Drachmen *Eliz. Calisayae* verordnet, und in wiederholt abgeänderter Art konnte der Receptarius keine klare Mischung daraus hervorbringen. Bei genauerer Untersuchung ergab es sich dann, dass das angewandte Bromkalium, wie allgemein im amerikanischen Handel, überschüssiges Al-

kali enthielt, wodurch aus dem Morphinsalze reines Morphin ausgeschieden worden war, welches sich dann in der Ruhe an der Oberfläche der dickflüssigen Mixtur ansammelte und darauf schwamm, so dass, wenn dieselbe so abgegeben und von dem Patienten ohne gehöriges Durchschütteln verschluckt worden wäre, der erste Löffel voll davon demselben das Leben gekostet haben könnte.

Chase räth daher, vor der Anfertigung einer solchen Mischung das vorliegende Bromkalium sorgfältig auf überschüssiges Alkali zu prüfen und dasselbe, wenn es sich zeigte, mit ein wenig Salzsäure (warum nicht richtiger mit Bromwasserstoffsäure?) abzustumpfen. Dasselbe empfiehlt er auch bei dem meist überschüssiges Alkali enthaltenden Jodkalium des Handels, wenn es zu ähnlichen Mischungen verordnet würde.

Inzwischen wäre hier auch noch zu ermitteln, ob sich nicht, wie wahrscheinlich, das Morphinsalz mit auch völlig neutralem Bromkalium und Jodkalium zu bromwasserstoffsäurem und jodwasserstoffsäurem Morphin umsetzt und diese neuen Salze wegen ihrer Schwerlöslichkeit ausgeschieden würden, indem ja Jod- und Bromkalium als Fällungsreagentien für organische Basen bekannt sind, und sollten daher überhaupt keine Salze von organischen Basen mit löslichen Jod- und Bromsalzen zusammen weder von Aerzten verordnet noch von Apothekern dispensirt werden, wofür der im Jahresberichte für 1870 S. 351 mitgetheilte bedauerliche Vorfall den schlagendsten Beleg abgibt.

*Kalium sulphuratum* Landerer (Schweizer Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 385) berichtet, dass alljährlich Tausende von Kilos von der *Schwefelleber* zu Bädern aus Frankreich zu 1 Franc pro Kilo in Griechenland eingeführt würden, dass dieselbe aber nicht mit Pottasche, sondern mit Soda bereitet worden sey und daher so billig geliefert werden könne.

*Kali sulphuricum*. In der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1872 S. 134“ wird mit vollem Fug ernstlich vor einem *schwefelsauren Kali* gewarnt, welches zufolge eines von der französischen Regierung an sämtliche Apotheker Frankreichs jüngst erlassenen Circulars in einem bedeutenden Fabrikgeschäft von Paris aus Versehen bei der Gewinnung einen Gehalt von 10 Procent *arsenigsaurem Kali* (!) beigemischt bekommen habe. Es wird dann hinzugefügt, dass sich zufolge angestellter Untersuchungen dieses so giftige Salz auch wirklich in einem Genf benachbarten Departement gezeigt habe, und dass es daher auch wohl noch anderswohin gelangen könne.

*Kali oxalicum neutrale*. Unter möglichster Vermeidung von Fehlerquellen hat Franz (Journ. für pract. Chemie N. F. V, 302) eine neue genaue Tabelle bearbeitet, woraus man nach dem spec. Gewicht bei  $+17^{\circ},5$  erfahren kann, wie viele Procente von einem reinen und völlig neutralen *oxalsauren Kali* =  $\text{K}\ddot{\text{C}}\text{H}$  in einer Lösung desselben in Wasser vorkommen:

Sp. Gew.	$\text{K}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}}$ Proc.	Sp. Gew.	$\text{K}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}}$ Proc.	Sp. Gew.	$\text{K}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}}$ Proc.
1,0067	1	1,0593	9	1,1109	17
1,0134	2	1,0656	10	1,1175	18
1,0201	3	1,0720	11	1,1241	19
1,0268	4	1,0784	12	1,1306	20
1,0337	5	1,0848	13	1,1372	21
1,0401	6	1,0912	14	1,1438	22
1,0465	7	1,0977	15	1,1504	23
1,0529	8	1,1043	16	1,1570	24
				1,1638	25

*Kali biozalicum.* Mit gleicher Sorgfalt hat Franz (am angef. O. S. 303) ferner nachgewiesen, dass eine Lösung von reinem *zweifach oxalsauren* Kali =  $\text{K}\ddot{\text{C}}^2 + 3\text{H}$  in Wasser enthält:  
 Sp. Gewicht bei  $+17^\circ,5$  = 1,0055. 1,0110. 1,0164. 1,0218. 1,0271.  
 $\text{K}\ddot{\text{C}}^2 + 3\text{H}$  Procente = 1 2 3 4 5

*Kali tetraozalicum.* In derselben Weise hat Franz (am angef. O. S. 307) gezeigt, dass eine Lösung des *vierfach oxalsauren* Kalis =  $\text{K}\ddot{\text{C}}^4 + 7\text{H}$  in Wasser enthält:

Sp. Gewicht bei  $+17^\circ,5$  = 1,0047. 1,0093. 1,0131  
 $\text{K}\ddot{\text{C}}^4 + 7\text{H}$  Procente = 1 2 2,8

## Natrium. Natrium.

*Natron sulphuricum.* Aus der Zeitschrift „Gaea“ wird im „Archiv der Pharmacie CXCI, 65“ mitgetheilt, dass Nöschel in einer 60 Fuss tiefen, vegetationslosen und von wellenförmigen Hügeln eingeschlossenen Einsenkung am Kaukasus, 3 bis 3,5 deutsche Meilen von Tiflis entfernt, eine mindestens 15,5 Millionen Kubikfuss umfassende Masse von *Glaubersalz* entdeckt hat, überdeckt zunächst von einer 0,7 Fuss dicken Schicht einer dunkelgrauen, bituminösen und salzigen Thonmasse, darüber von einer 2,5 Fuss dicken Schicht eines feuchten grauen Thons, und zu oberst von einer 1 Fuss dicken Schicht von Mergel. Die Glaubersalzmasse zeigte sich so hart und fest wie Steinsalz, war in der Nähe des Ufers ganz so wie Glas durchsichtig und völlig reines schwefelsaures Natron, nach der Mitte zu aber durch 8 bis 10 Procent mechanisch beigemengter kleiner Erd- und Thontheilchen etwas trübe und grau gefärbt. — Diese bedeutende Ablagerung dürfte man wohl nicht unausgebeutet ruhen lassen.

In der Umgegend von Tiflis sollen auch mehrere noch grössere, aber mit Wasser gefüllte Vertiefungen existiren, worin Glaubersalz aufgelöst enthalten ist (daher Glaubersalzseen genannt) welches an den Rändern auszukrystallisiren pflegt und von Apothekern gesammelt wird. Dieses Auskrystallisiren soll sich aber seit einigen Jahren sehr vermindert haben.

*Natron sulphovinicum.* Das von Rabuteau zuerst als mildes Purgans empfohlene *schwefelweinsaure Natron* (Jahresb. für 1870

S. 296 und für 1871 S. 224) hat weitere Anerkennung gefunden und zwar von Dr. Blache, auf dessen Wunsch Limousin (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. S. XV, 271) dasselbe darzustellen Veranlassung hatte. Bei Befolgung der Vorschriften in chemischen Lehrbüchern bekam er es zwar rein und krystallisirt, aber so kostbar, dass das Pfund auf 22,5 bis 25 Francs zu stehen kam, und da dieser Preis als ein erhebliches Hinderniss seiner Anwendung als Heilmittel angesehen werden musste, so suchte Limousin ein ergiebigeres und dadurch den Preis billiger stellendes Verfahren zu ermitteln, was ihm auch durch die folgende Operationsweise gelang:

Man wägt 2 Pfund reiner Schwefelsäure von 1,711 spec. Gewicht und 2 Pfund eines 96procentigen Alkohols ab, bringt beide in je einen Scheidetrichter, senkt dieselben in einen dritten Trichter ein, der auf ein Gefäss gesetzt worden ist, welches durch eine Kältemischung oder durch einen Strahl von kaltem Wasser abgekühlt erhalten wird, während man die Säure und den Alkohol aus ihren Trichtern durch den dritten Trichter in dasselbe langsam und so ein- und zusammenfliessen lässt, dass der Alkohol immer im Ueberschuss hineinkommt, was dadurch, dass man in die Röhren der Trichter einige Glasstücke oder etwas Asbest eingeschoben hat, leicht regulirt werden kann. Die schliesslich erzielte völlige Mischung lässt man dann 4 bis 5 Tage lang ruhig bei + 20 bis 25° stehen, verdünnt sie nun mit 5 bis 6 Liter reinem Wasser, sättigt sie mit *reinem* kohlen saurem Baryt bis zum kleinen Ueberschuss von demselben, wozu man etwa 1500 Grammen verbrauchen wird, und filtrirt.

Anstatt des reinen kohlen sauren Baryts darf man nicht den natürlichen Witherit anwenden, weil derselbe fast immer Arsenik und fremde Salze enthält, und weil er auch nur schwierig von der Schwefelweinsäure aufgenommen wird. Ausserdem wird der reine kohlen saure Baryt bei der weiteren Behandlung des Filtrats ja immer zu einer neuen Anwendung wieder gewonnen. — Eben so darf man zur Sättigung auch keinen kohlen sauren Kalk anwenden, weil die Löslichkeit der dabei entstehenden Kalksalze verhindert, eine kalkfreie Lösung von schwefelweinsäurem Natron zu erzielen, wodurch dieses Salz nur schwer rein und krystallisirt erhalten werden kann.

In der vorhin erwähnten und von schwefelsäurem Baryt abfiltrirten Flüssigkeit ist dann schwefelweinsaurer Baryt enthalten; man versetzt sie mit der Lösung von reinem kohlen sauren Natron so, dass kein Baryt in der Flüssigkeit bleibt, aber auch kein kohlen saures Natron im Ueberschuss hinzukommt, wozu man von dem kohlen sauren Natron 850 bis 900 Grammen verbrauchen wird. Nach gehöriger Wechselzersetzung wird der ausgefällte kohlen saure Baryt abfiltrirt und nachgewaschen, das nun schwefelweinsäure Natron enthaltende Filtrat auf dem Wasserbade bis zu 1,34 bis 1,36 specif. Gewicht verdunstet und zum Krystallisiren hingestellt, worauf man die Krystalle gehörig abtropfen und an einem temperirten Ort trocknen werden lässt. Von dem 2



Pfund Schwefelsäure und 2 Pfund Alkohol bekam Limousin auf diese Weise 2 Pfund schwefelweinsaures Natron, aber doch wohl erst dann, wenn durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge das Salz aus derselben zu dem erstern Anschuss hinzukam. (Die Schwierigkeit, auf welche Diez bei den Versuchen das Salz zu krystallisiren stiess, scheint daher seinen Grund in der Verdunstung bis zu einem für dasselbe ungeeigneten Concentrationsgrade gehabt zu haben, welcher nach Limousin genau bis zu 1,34—1,36 spec. Gewicht der Lauge, nicht weniger und nicht weiter, getrieben werden muss.)

Das krystallisirte Salz ist nach der Formel  $\text{NaS} + \text{AeS} + 2\text{HO}$  zusammengesetzt und beständiger, als man es bisher bezeichnet findet. Es zerfliesst und verwittert an der Luft nicht, kann in einem verschlossenen Glase unverändert aufbewahrt werden, und hat Limousin selbst eine Lösung davon nach 1 Jahr noch nicht verändert gefunden; wird aber die Lösung auf  $+120$  bis  $130^\circ$  erhitzt, so spaltet sich das Salz darin zu Alkohol und zu schwefelsaurem Natron.

Die Krystalle sind hexagonale Tafeln und das Krystallwasser beträgt 10 Procent von denselben. Sie sind geruchlos, aber bei Anwendung eines unreinen fuseligen Alkohols widerwärtig riechend. Sie lösen sich leicht in Wasser und schwachem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol und in Glycerin, aber gar nicht in Aether. Wasser von  $18^\circ$  löst z. B. sein gleiches Gewicht schwefelweinsaures Natron unter starker Erniedrigung der Temperatur bis zu  $-13^\circ$ . Das Salz schmeckt kühlend, kaum etwas bitterlich und hintennach selbst süsslich. Es schmilzt beim Erhitzen, bläht sich dann auf, entwickelt bei  $+120^\circ$  Alkohol, der sich entzünden lässt, und lässt rein weisses schwefelsaures Natron zurück, was aber bei Anwendung von unreinem fuseligen Alkohol gefärbt auftritt. Die Lösung darf weder Baryt durch Schwefelsäure noch Schwefelsäure durch Chlorbarium ausweisen.

Das schwefelweinsaure Natron scheint 3 Mal so stark purgirend zu wirken, wie schwefelsaures Natron; für Erwachsene genügen 20 bis 25 und für Kinder 40 bis 15 Grammen, die man in Wasser löst und entweder mit Kirschsyrup oder Himbeersyrup versetzt, wodurch eine angenehmer schmeckende Limonade erhalten wird, wie die Limonade magnesienne (Jahresb. für 1854 S. 101) und vor dieser den Vorzug hat, dass sie zur Erzeugung von aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestehenden Blasensteinen keine Veranlassung geben kann.

Endlich möge noch bemerkt werden, dass das Eigenthümliche und Vortheilhafte in Limousin's Bereitungsweise darin besteht, dass er auf 1 Gewichtstheil Alkohol nur 1 Gewichtstheil Schwefelsäure anwendet, während die gewöhnlichen Vorschriften von letzterer doppelt so viel fordern. Es bildet sich, wenn man nur genau nach Limousin's Angabe operirt, doch eben so viel Schwefelweinsäure, und man hat zur nachherigen Sättigung des Gemisches nur halb so vielen kohlensauren Baryt nöthig.



*Natron phosphoricum.* Die zahlreichen sehr zarten und wie Glimmer aussehenden Häutchen, welche sich in einer Lösung von phosphorsaurem Natron, wie man dieselbe als Reagens vorrätig zu halten pflegt, allmählig in immer grösserer Menge ausscheiden und wohl allgemein beobachtet seyn dürften, sind von Wittstein (Vierteljahrsschrift XXI, 136) gesammelt und untersucht worden. Sie betragen im Gewicht auffallend weniger, als wie ihr Erscheinen in der Lösung vermuthen lassen könnte, und war daher Wittstein nur im Stande zu constatiren, dass sie aus phosphorsaurem Kalk mit wahrscheinlich ein wenig Kieselerde bestehen. Da das benutzte phosphorsaure Natron rein und namentlich frei von Kalk war, so sucht er die Erzeugung derselben aus einer Wirkung des gelösten Salzes auf die Substanz des Glases zu erklären, und gewiss auch ganz richtig, indem es wohl kaum eine Flüssigkeit gibt, die Säuren, Alkalien, Salze etc. enthält und welcher Glas widerstehen könnte. Die vom zersetzten Glase herrührenden Körper scheiden sich dann in so weit ab, als sie in der Flüssigkeit unlöslich sind, oder sie bleiben darin gelöst, in welchem Falle man sich aber leicht von der Wirkung auf das Glas überzeugen kann, wenn man die klar gebliebene Flüssigkeit ausgiesst, das Glas rein ausspült und trocknet, wo dann die Innenwand desselben je nach der darin verwahrten Substanz und der Dauer ihrer Aufbewahrung darin mehr oder weniger matt erscheint. Selbstverständlich muss dieses Verhalten bei vielen Gelegenheiten gehörig gewürdigt werden.

*Natron pyro-phosphoricum* =  $\text{Na}_2\text{p}^{\text{ff}}$ . Nach Prinvault (Compt. rend. LXXIV, 1249) kann das pyrophosphorsaure Natron in der merkwürdigen Weise in gewöhnliches phosphorsaures Natron =  $\text{Na}_2\text{H}^{\text{ff}}$  zurückverwandelt worden, dass man es mit Borsäure zusammenschmilzt und die erkaltete Masse in Wasser auflöst, welche Lösung dann das gewöhnliche phosphorsaure Natron enthält. Ueber diese eigenthümliche Verwandlung stellte der Verf. mehrere Versuche an, die aber keine aufklärende Resultate ergaben, inzwilglaubt er annehmen zu können, dass sich bei dem Glühen ein Phosphoborat erzeuge, was sich dann mit Wasser in Borsäure und gewöhnliches phosphorsaures Natron umsetze, und er sucht diese Ansicht aus dem bekannten Verhalten der Schwefelsäure gegen Pyrophosphate wahrscheinlich zu machen, worauf ich hier nur hinweisen kann.

Eine concentrirte Lösung von diesem pyrophosphorsauren Natron soll sich nach der „Leipzig. Apotheker-Zeitung VII, 132“ sehr eignen, um Tintenflecke aus gefärbten Stoffen zu entfernen, deren Farbe eine Behandlung mit Oxalsäure etc. nicht gestatte. Alte Tintenflecke weichen aber viel langsamer wie frische.

*Natron aceticum.* Mit möglichster Vermeidung von Fehlerquellen hat Franz (Journ. für pract. Chemie N. F. V, 297) eine genaue Tabelle bearbeitet, aus der man nach dem specif. Gewicht

bei  $+17^{\circ},5$  erfahren kann, wie viele Procente *essigsaurer Natron*  $= \text{Na}\bar{\text{A}}$  in einer Lösung desselben in Wasser enthalten sind:

Sp. Gew.	Na $\bar{\text{A}}$ -Proc.	Sp. Gew.	Na $\bar{\text{A}}$ -Proc.	Sp. Gew.	Na $\bar{\text{A}}$ -Proc.
1,0058	1	1,0591	11	1,1134	21
1,0116	2	1,0644	12	1,1194	22
1,0174	3	1,0697	13	1,1254	23
1,0232	4	1,0750	14	1,1314	24
1,0292	5	1,0812	15	1,1374	25
1,0341	6	1,0856	16	1,1440	26
1,0390	7	1,0910	17	1,1506	27
1,0439	8	1,0964	18	1,1572	28
1,0488	9	1,1018	19	1,1638	29
1,0538	10	1,1074	20	1,1706	30

Diese Tabelle ist natürlich nur für ein völlig reines *essigsaurer Natron* gültig.

#### Barium. Barium.

*Baryta acetica.* Unter möglichster Vermeidung von Fehlerquellen hat Franz (Journal für pract. Chemie N. F. V, 299) eine genaue Tabelle bearbeitet, aus der man nach dem spec. Gewicht bei  $+17^{\circ},5$  erkennen kann, wie viele Procente von *essigsaurer Baryt*  $= \text{Ba}\bar{\text{A}}$  in einer Lösung desselben in Wasser enthalten sind:

Sp. Gew.	Ba $\bar{\text{A}}$ -Proc.	Sp. Gew.	Ba $\bar{\text{A}}$ -Proc.	Sp. Gew.	Ba $\bar{\text{A}}$ -Proc.
1,0087	1	1,1120	15	1,2222	28
1,0174	2	1,1201	16	1,2312	29
1,0261	3	1,1282	17	1,2402	30
1,0348	4	1,1363	18	1,2512	31
1,0436	5	1,1444	19	1,2622	32
1,0500	6	1,1522	20	1,2732	33
1,0564	7	1,1608	21	1,2842	34
1,0628	8	1,1694	22	1,2954	35
1,0692	9	1,1780	23	1,3075	36
1,0758	10	1,1866	24	1,3196	37
1,0830	11	1,1952	25	1,3317	38
1,0902	12	1,2042	26	1,3438	39
1,0974	13	1,2132	27	1,3558	40
1,1046	14				

#### Calcium. Calcium.

*Calcaria acetica.* In gleicher Art, wie im Vorstehenden für den *essigsaurer Baryt*, hat Franz (am angef. O. S. 297) auch für den *essigsaurer Kalk*  $= \text{Ca}\bar{\text{A}}$  eine Tabelle bearbeitet, woraus nach dem spec. Gewichte bei  $+17^{\circ},5$  der Procentgehalt an diesem Salz in einer Lösung desselben in Wasser erkannt werden kann:

Sp. Gew.	CaÄ-Proc.	Sp. Gew.	CaÄ-Proc.	Sp. Gew.	CaÄ-Proc.
1,0066	1	1,0527	11	1,0925	21
1,0132	2	1,0562	12	1,0976	22
1,0198	3	1,0597	13	1,1027	23
1,0264	4	1,0632	14	1,1078	24
1,0330	5	1,0666	15	1,1130	25
1,0362	6	1,0708	16	1,1189	26
1,0394	7	1,0750	17	1,1248	27
1,0426	8	1,0792	18	1,1307	28
1,0458	9	1,0834	19	1,1366	29
1,0492	10	1,0874	20	1,1426	30

Selbstverständlich ist diese Tabelle nur für reinen und völlig neutralen essigsäuren Kalk maassgebend.

*Calcaria sulphurica usta* s. *Gypsum ustum*. Nachdem der bekanntlich zu Gypsgüssen und zu chirurgischen Gyps-Verbänden ausgedehnte Anwendung findende *gebrannte Gyps* (Gypsmörtel; Plâtre) auch von der neuen Pharmacopoea germanica aufgenommen worden ist, kann in diesem Jahresberichte alles Neue darüber verlangt werden.

Man weiss längst, dass dieses Präparat aus dem natürlichen Gyps =  $\text{CaS} + 2\text{HO}$  ganz einfach durch Entwässern in der Glühhitze und feines Verreiben gewonnen wird, und dass dieses Pulver, wenn man es mit Wasser zu einem formbaren Brei anrührt, das verlorene Wasser wieder chemisch bindet und damit in wenigen Minuten zu der rein weissen, dichten und harten Masse erstarrt, welche die bekannten Gypsbüsten repräsentiren, man weiss aber auch, dass dieses Wasserbinden und Erhärten auch einmal weit langsamer erfolgt und zuweilen auch gar nicht erfolgen zu wollen scheint, und dass man das Präparat dann „todgebrannt“ nennt und mit Fug zurückweist. Hierüber ist nun eine Reihe von gründlichen Versuchen mit den folgenden sehr aufklärenden Resultaten von Scott (Dingl. Polytechn. Journ. CCL, 355) ausgeführt worden:

1) Was man bisher „todgebrannten Gyps“ nannte, ist nur scheinotdter Gyps, der nach einiger Zeit zu neuem Leben erwacht, in so fern dieses Leben (Binden und Erhärten mit Wasser) nicht nach wenig Minuten sondern erst nach längerer Zeit bemerkt wird, und da man keinen Anlass hatte, die Beobachtung seines Verhaltens zum Wasser 1 bis 2 Tage lang fortzusetzen, so hielt man alles Leben darin für erloschen. Eine auf die Dauer gegen Wasser indifferente Modification von Gyps exisirt nicht.

2) Bei dem Erhitzen des Gypses über den Punkt hinaus, bei welchem er sein Wasser vollständig abgibt, beginnt eine Sinterung desselben, in Folge welcher er eine grössere Dichtigkeit und damit einen Zustand annimmt, in welchem der Gyps als Pulver weniger Raum einnimmt, in einem gegebenen Raum sich dichter und weniger sperrig einlegt. Hand in Hand mit dieser vollkommneren Raumerfüllung geht eine zunehmende Trägheit in der

Bindung von Hydratwasser, und beide Erscheinungen steigern sich mit der wachsenden Temperatur beim Glühen, bis der Gyps bei  $+400$  bis  $+500^\circ$  in eine hydraulische Modification übergeht.

3) Diese hydraulische Modification des Gypses bindet das Wasser in geringerer Menge, ungleich langsamer, erst im Verlauf von Wochen, sehr stetig, unter ungleich stärkerer Erhärtung, während das Erhärtungsproduct grössere Dichte und grössere Schwere als gewöhnlicher Gypsguss und ein anderes, mehr alabasterartiges (durchscheinendes und schwach glänzendes) Ansehen annimmt, während der gewöhnliche Gypsguss völlig undurchsichtig, glanzlos und erdig ist. Von dem hydraulischen Gyps kann also auch eine Anwendung zu schönen Kunstabgüssen gemacht werden. — Wir haben daher zu unterscheiden

a) einen gebrannten Gyps, der über  $+100^\circ$  bis höchstens  $+150^\circ$  nur bis auf einen Rückhalt von 4,27 Proc. Wasser entwässert worden ist, und welcher mit Wasser vermischt rasch erstarrt. Dies ist der gewöhnliche Gypsmörtel oder Plâtre der Bildgiesser.

b) einen gebrannten Gyps, der durch Erhitzen bis zu höchstens  $+200^\circ$  völlig entwässert worden ist, und der mit Wasser auch noch rasch erstarrt.

c) einen gebrannten Gyps, der durch Erhitzen über  $+200^\circ$  nicht bloss entwässert worden, sondern auch in soweit dichter und passiver, aber noch nicht hydraulisch geworden ist, dass er mit Wasser nur sehr langsam und nach längerer Zeit erhärtet, und

d) einen gebrannten Gyps, welcher durch Erhitzen auf  $+400^\circ$  bis  $500^\circ$  so dicht und passiv geworden ist, dass er mit Wasser nicht bloss sehr langsam, sondern auch hydraulisch (alabasterartig) erhärtet.

Wenn nun die Pharmacopoea germanica sagt: „Sit pulvis albus amorphus, qui Aquae parte dimidia admixta in pulvere redactus post aliquot momenta temporis solidescat“, so ist es klar, dass die beiden unter c und d angeführten Arten für den medicinischen Gebrauch ganz ausgeschlossen, die unter a und b erwähnten Arten aber zulässig erscheinen und davon wiederum die erstere (a) vorgezogen werden muss.

Aus den vorhergehenden Angaben folgt ferner, dass man zur Selbstbereitung nur reine, farblose, der Formel  $\text{CaS} + 2\text{HO}$  entsprechende natürliche (künstlicher Gyps liefert bekanntlich ein gegen Wasser sich weniger activ zeigendes Präparat) Gypsarten in schuppigen oder faserigen oder körnigen Massen wählen, dieselben bei höchstens  $+150^\circ$  nicht völlig entwässern und nach dem Zerreiben zu einem feinen Pulver durch luftdichten Einschluss gegen Aufnahme von Wasser aus der Luft geschützt aufbewahren muss.

Man kann aber auch von Bildgiessern, wo diese zugänglich sind, ein den Anforderungen entsprechendes Präparat kaufen und gut aufbewahren. Dieses Pulver, welches dieselben Plâtre zu nennen pflegen, kann ausser zu medicinischen Zwecken, zu Gypsfiguren etc. auch sehr zweckmässig zur Anfertigung von Krystallmo-

dellen verwandt werden, welche sich aus der mit Wasser davon erstarrten Masse mittelst einer Säge, dann eines Messers und endlich einer platten feinen Feile leicht und schön herstellen lassen.

*Calcaria phosphorica-melitica* wird nach Artus (Leipz. Apotheker-Zeitung VII, 13) auf folgende Weise bereitet:

Man löst zur Weisse calcinirte und pulverisirte Knochen in Salzsäure, fällt die filtrirte und verdünnte Lösung mit kohlen-saurem Natron, wäscht den Niederschlag mit Wasser gut aus, vermischt ihn noch feucht mit der 5 bis 6fachen Menge Milch, lässt unter öfteren Durchrühren mehrere Tage lang stehen, fügt nun etwas Milchzucker zu, lässt wiederum 6 bis 8 Tage lang stehen, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Syrupconsistenz und verwahrt zum Gebrauch verschlossen.

Aus der Milch und dem Milchzucker bildet sich so viele Milchsäure, dass diese nicht bloss mit dem kohlen-sauren Kalk der Knochen milchsaurer Kalk erzeugt, sondern auch den phosphor-sauren Kalk auflöst, und man daher das Präparat als ein Gemisch von *milchsaurer Kalk* und einer Lösung von *phosphorsaurer Kalk in Milchsäure* ansehen kann.

Für die Dispensation werden davon 4 Grammen in 90 Grammen Melissenwasser aufgelöst und der Lösung 30 Grammen Syrupus cort. Aurantiorum zugesetzt.

*Calcaria carbonica pura*. In der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 157“ wird darauf aufmerksam gemacht, dass unter diesem Namen in jüngster Zeit ein Präparat in dem Handel komme, welches durchaus keinen auffallenden Geschmack besitze, sich auch bei oberflächlicher Prüfung als völlig rein erweise, aber beim Reiben des Zahnfleisches auf dasselbe im hohen Grade reizend wirke. Wird es mit Wasser angerührt und mit Curcuma gefärbtes Papier eingetaucht, so färbt sich dieses sofort braun. Daraus schliesst der ungenannte Mittheiler, dass dem richtigen Präparat möglicherweise der zerfallene sogenannte Wiener Kalk beigemischt worden sey (es könnte aber, wenn dieser Kohlensäure aus der Luft angezogen hatte, ja auch ganz daraus bestehen).

*Calcaria saccharata*. Seitdem eine *Zuckerkalk* genannte Verbindung als Heilmittel und als ein Gegenmittel gegen Säuren (namentlich auch gegen Carbonsäure) im Gebrauch gekommen ist, sind mehrere Mittheilungen (Jahresber. für 1859 S. 99; für 1869 S. 253 und 1870 S. 303) darüber gemacht worden, welche noch eben so unklar wie unsicher erscheinen und noch keinen Halt-punkt darbieten, welche Verbindung zwischen Kalk und Rohrzucker am zweckmässigsten für den medicinischen Gebrauch ist und wie dieselbe dargestellt werden soll, aus welchem Grunde auch die neuesten Pharmacopoen noch keine Vorschrift dafür aufgenommen zu haben scheinen, wie wünschenswerth dieses auch gewesen wäre. Aus den Versuchen von Peligot, Soubeiran, Brendecke etc. etc.



wissen wir nämlich schon lange, 1) dass eine Lösung von Rohrzucker sehr verschiedene Mengen von Kalk auflöst und chemisch bindet, und dass man unter geeigneten Umständen 3 bestimmte Verbindungen ( $\text{Ca} + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ ;  $\text{Ca}^2 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  und  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ ) herstellen kann; 2) dass gewisse Lösungen beim Erhitzen sich trüben und einer Eiweisslösung ähnlich coaguliren unter Ausscheidung der zuletzt formulirten Verbindung, beim Erkalten sich wieder klären und ein ander Mal auch nicht. Hierüber ist nun zur Aufklärung von Horsin-Déon (Chemisches Centralblatt 3. Folge III, 209) eine Reihe von Versuchen mit den folgenden interessanten Resultaten angestellt worden:

a) Trübt sich eine Lösung von Zuckerkalk beim Erhitzen bis zu  $+100^\circ$  nicht, so kann die Abscheidung von  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  durch einen hinreichenden Zusatz von Wasser jedesmal hervorgehoben werden.

b) Setzt man zu einer durch Erwärmen sich trübenden Lösung einen Ueberschuss von Zucker, so erzeugt eine Erhitzung bis auf  $+100^\circ$  keine Ausscheidung mehr.

c) Je mehr Kalk in der Lösung, desto grösser die Neigung bei  $+100^\circ$  zu coaguliren, und je geringer der Gehalt an Kalk in derselben, desto concentrirter muss die Lösung seyn, wenn sie beim Erhitzen coaguliren soll.

d) Das abgeschiedene  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  löst sich in der Flüssigkeit beim und nach dem Erkalten wieder auf, wenn dieselbe hinreichend verdünnt ist.

e) Bei stärkerer Concentration löst sich der Niederschlag durch Erkalten nicht, durch mehr Wasser löst er sich nur sehr langsam, leicht aber in Zuckerwasser.

f) Alle Kalksaccharate haben die Eigenthümlichkeit, in einer hinreichend concentrirten Lösung sich bei  $+100^\circ$  zu trüben, bei mittlerer Dichte von etwa 1,075 bis 1,083 wieder klar zu werden und sich bei stärkerer Verdünnung wieder zu trüben.

Bei einem grossen Kalküberschuss treten diese Erscheinungen nicht ein, und die Erklärung liegt in der Eigenthümlichkeit des  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ . In einer klaren kalten Zuckerkalklösung von beliebiger Zusammensetzung scheint Wärme die Verbindung des Kalks mit der möglichst kleinen Menge von Zucker zu begünstigen; es bildet sich das  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ , so dass aller Kalk in diese Verbindung eintritt und der überschüssige Zucker frei bleibt. Das  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  löst sich in Zuckerwasser, in kaltem mehr als in heissem, und die Löslichkeit nimmt mit der Concentration zu; deshalb muss

1) eine bei  $+100^\circ$  sich nicht trübende Lösung beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag geben,

2) dieser Niederschlag durch einen Zusatz von Zucker wieder verschwinden, und

3) bei einer hinreichenden Concentration und mässigem Zusatz von Zucker die ganze Lösung gerinnen.



Je mehr Kalk die Lösung enthält, desto weniger concentrirt braucht sie zu seyn, um zu gerinnen. Zur Erklärung dieser That- sachen haben Boivin & Loiseau die Präexistenz des dreibasi- schen Saccharates =  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  in dem Zuckerkalk ange- nommen, der aber die unter e aufgeführte Thatsache widerspricht, denn hätte dieses dreibasische Saccharat bereits existirt, so müsste es sich beim und nach dem Erkalten wieder lösen, und muss da- her in der Flüssigkrit erst eine die Bildung desselben bedingende Zersetzung stattgefunden haben. Die von dem ausgeschiedenen dreibasischen Saccharat abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann 28 Ge- wichtstheile Kalk auf 171 Gewichtstheile Rohrzucker, welche Ver- hältnisse völlig der Formel  $\text{Ca} + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  oder dem *einbasischen* Saccharat entsprechen. Eine Zuckerkalklösung ferner, worin 171 Theile Zucker 35 Theile Kalk aufgenommen haben, würde auf 4 ( $\times 6 = 24$ ) Atome Zucker 5 ( $\times 6 = 30$ ) Atome Kalk, folglich nach Boivin & Loiseau 10 Atome  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  und 14 Atome freien Zucker enthalten, aber beim Erhitzen scheiden sich aus derselben nur 3 Atome des dreibasischen Zuckerkalks ab, während in der Lösung 21 Atome vom einbasischen Zuckerkalk (=  $\text{Ca} + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ ) zurückbleiben, woraus folgt, dass sich eine auf  $+100^\circ$  erhitzte Saccharatlösung mit hohem Kalkgehalt und von starker Concentration beim Erkalten zersetzt, in sich abschei- dendes dreibasische und in gelöst bleibendes einbasische Saccha- rat. Die Ausscheidung des ersteren findet nur bei sehr concentrir- ten und bei sehr verdünnten Lösungen statt, dagegen nicht bei einer mittleren Dichtigkeit. Eine Verbindung von 28 Theilen Kalk mit 201,5 Theilen Zucker gerinnt bei  $+100^\circ$ , wenn sie so concentrirt ist, dass sie 1,153 spec. Gewicht hat, dagegen nicht, wenn sie bis 1,077 spec. Gewicht verdünnt wird, aber nach einer Verdünnung bis zu 1,065 gerinnt sie bei  $+100^\circ$ ; die Lösung des einbasischen Sac- charats von 1,20 und von 1,071 gerinnt bei  $+100^\circ$ , aber nicht bei einem dazwischen fallenden spec. Gewicht von 1,080.

Horsin-Déon hat dann noch die specifischen Gewichte be- stimmt, welche 8 verschieden zusammengesetzte Zuckerkalklösungen haben müssen, wenn sie bei  $+100^\circ$  gerinnen (d. h.  $\text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  abscheiden) sollen und gefunden:

Kalk.	Zucker.	Spec. Gew.	Kalk.	Zucker.	Spec. Gew.
28 Th.	171 Th.	1,071	28 Th.	293 Th.	1,0500
28 „	201,5 „	1,065	28 „	323,5 „	1,0474
28 „	232 „	1,060	28 „	354 „	1,0460
28 „	262,5 „	1,056	28 „	384,5 „	1,0454

Das zum Gerinnen der Lösung bei  $+100^\circ$  nöthige specifische Gewicht nimmt also mit dem zunehmenden Gehalt an Zucker ab, aber nicht proportional diesem Zuckergehalte.

(Für den medicinischen Gebrauch dürfte sich daher am zweck- mässigsten wohl die *einbasische Verbindung* =  $\text{CaO} + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  oder wohl richtiger =  $\text{CaO} + \text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10} + \text{HO}$  eignen, welche 14,07 Kalk und 85,93 Zucker und Wasser enthält, und welche einfach

und sicher constant erhalten wird a) entweder nach Peligot, wenn man eine Lösung von Rohrzucker mit überschüssigem Kalkhydrat längere Zeit schüttelt, nun filtrirt, das Filtrat mit mehr Rohrzucker versetzt und durch starken Alkohol ausfällt, oder b) nach Brendeke & Soubeiran, wenn man eine Lösung von 13 Theilen Rohrzucker mit 2 Theilen gutem kaustischen Kalk (nachdem dieser mit Wasser zum dünnen Brei gelöscht worden) bis zur Lösung schüttelt, filtrirt und das Filtrat mit 85procentigen Alkohol ausfällt.

In beiden Fällen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, ohne Wärme getrocknet, zerrieben, und durch einen luftdichten Verschluss gegen Anziehen von Kohlensäure geschützt aufbewahrt.

Das Auswaschen mit Alkohol muss kalt geschehen und nicht zu lange fortgesetzt werden, weil der Alkohol sonst Zucker auszieht und mehr oder weniger zweibasisches Kalksaccharat  $= \text{Ca}^2 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  erzeugt, was sich mechanisch beimischt.

Beim Ausscheiden durch den Alkohol tritt das einbasische Kalksaccharat  $= \text{Ca} + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  weiss und voluminös auf, aber nach dem Waschen verwandelt es sich beim Trocknen in eine spröde harzige Masse, welche durch Zerreiben ein weisses Pulver gibt, sich leicht in kaltem Wasser löst zu einer Flüssigkeit, die beim Erhitzen gerinnt, wann und wie ist aus den vorstehenden Mittheilungen leicht zu ersehen. W.)

Nach einer späteren Abhandlung (Chémisches Centralblatt 3. F. III, 534) hat Horsin-Déon noch gefunden 1) dass das durch Erhitzen einer Kalksaccharatlösung sich ausscheidende dreibasische Kalksaccharat  $= \text{Ca}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol die Hälfte seines Gehalts an Zucker abgibt und sich dadurch in sechsbasisches Kalksaccharat  $= \text{Ca}^6 + \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  verwandelt; 2) dass man durch Behandeln mit Wasser und den entsprechenden Mengen Zucker sehr wohl das sechsbasische Saccharat in dreibasisches, dasselbe weiter in zweibasisches und dieses endlich in einbasisches Saccharat verwandeln kann (das Umgekehrte muss also auch durch einen geeigneten Zusatz von Kalk erreicht werden können, wiewohl derselbe nicht so leicht und sicher hinzuzufügen ist), und 3) dass das zweibasische und sechsbasische Kalksaccharat wasserfrei sind, das dreibasische und einbasische Kalksaccharat aber 1 Atom abscheidbares Wasser enthalten.

*Calcaria chlorata.* Für die Prüfung des *Chlorkalks* zieht Calvert (Berichte der deutsch. chemisch. Gesellsch. in Berlin V, 534) denselben völlig mit Wasser aus. In der filtrirten Lösung sind dann bekanntlich (Jahresb. für 1868 S. 214) unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium vorhanden, und leitet Calvert in dieselbe Kohlensäure bis zur völligen Ausfällung, wobei bloss das erstere Salz in freie unterchlorige Säure und in niederfallenden kohlensauren Kalk zersetzt wird; dieser kohlensaure Kalk wird dann gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, gewogen, und auf unterchlo-

rigsauren Kalk oder actives Chlor berechnet ( $100 \text{ CaC} = 143 \text{ CaCl}$  oder  $70,35 \text{ Cl}$ ). Die von dem kohlensauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zum Austreiben der freien unterchlorigen Säure gekocht, das Chlorcalcium darin mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt und nach dem gesammelten, gewaschenen, getrockneten und gewogenen Chlorsilber der Gehalt an Chlorcalcium oder activen Chlor berechnet ( $100 \text{ AgCl} = 38,7 \text{ CaCl}$  oder  $24,74 \text{ Cl}$ ). Addirt man dann dieses und jenes Chlor zusammen, so hat man den summarischen Gehalt an activen Chlor des geprüften Chlorkalks.

Dieses Verfahren erscheint wohl eben so einfach wie richtige Resultate geben zu können. Allein Calvert fügt hinzu, dass der Chlorkalk auf 2 Theile Chlorcalcium etwa 1 Theil unterchlorigsaure Kalkerde enthalte; da sich aber, worüber wohl kein Zweifel mehr stattfindet, bei der Bildung des Chlorkalks, wenn auch erst bei seiner Vermischung mit Wasser allemal 2 Atome Kalk mit 2 Aequivalenten Chlor in 1 Atom Chlorcalcium und 1 Atom unterchlorigsaure Kalkerde umsetzen ( $2\text{Ca} + 2\text{Cl} = \text{CaCl} + \text{CaCl}$ ), so muss der Chlorkalk auf 1 Theil Chlorcalcium 1,3 Theile unterchlorigsaure Kalkerde enthalten, und es müssen also die von Calvert aufgestellten Verhältnisse der beiden Salze nicht richtig angegeben seyn, oder es hat der von ihm geprüfte Chlorkalk durch die Kohlensäure der Luft eine erhebliche Menge von unterchloriger Säure verloren, oder es gibt das Verfahren kein richtiges Resultat.

Dieses letztere ist nun nach Kolb (Compt. rend. LXXV, 1181) der Fall. Die erste Fehlerquelle liegt nach demselben in dem Umstande, dass, wenn man die mit Kohlensäure behandelte Chlorkalklösung zur Zersetzung des erzeugten Kalkbicarbonats zum Sieden erhitzt, die in der Flüssigkeit gelöste unterchlorige Säure zersetzend auf kohlensauren Kalk einwirkt, und da Calvert aus der Menge des letzteren den Gehalt des Chlorkalks an unterchlorigsauren Salz berechnet, so muss dadurch ein zu niedriges Resultat erhalten werden. Eine andere Fehlerquelle liegt darin, dass der Kalk etwas in Chlorcalcium und daher auch in Chlorkalk löslich ist: die Lösung des letzteren enthält deshalb immer einen Ueberschuss an Kalk und, da dieser bei dem Einleiten der Kohlensäure auch in kohlensauren Kalk umgewandelt wird, so addirt sich der hierdurch veranlasste Fehler in der Rechnung zu dem ersteren, und Calverts Verfahren muss daher aus zwei nicht zu vermeidenden Ursachen ein ünrichtiges Resultat liefern, woraus sich dann auch die unrichtige Ansicht von Calvert über die Mischung des Chlorkalks erklärt (Vergl. S. 263 dieses Berichts).

#### Magnesium. Magnesium.

*Magnesia sulphurea.* Seitdem die *neutrale schweflige saure Talkerde* officinell geworden, interessirt natürlich auch alles, was bei ihrer Bereitung durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Mischung von *Magnesia alba* mit Wasser (Jahresber. für 1869

S. 255) vorgehen kann und beobachtet wird. So gibt jetzt Archold (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 844) an dass, wenn man das Einleiten der schwefligen Säure so lange fortsetze, bis die Mischung ganz klar geworden und die Flüssigkeit sauer reagire, nach vorsichtigem Verdunsten beim Erkalten platte hexaedrische Krystalle erhalten würden, welche sich in 20 Theilen Wasser lösten und zweifach-schweflige Talkerde =  $\text{MgO} + 2\text{SO}_2 = 6\text{HO}$  seyen. Da nun aber nach der citirten Vorschrift von Hager, das neutrale Salz =  $\text{MgO} + \text{SO}_2 + 3\text{HO}$ , wie es officinell ist, erhalten wird, so würde man nach Archold leicht ein unrichtiges Salz erhalten können, welches nicht allein mehr Krystallwasser enthalten müsste, wenn die Ausscheidung nicht mit Alkohol geschieht, sondern auch ein saures Salz seyn würde, wenn man zu viel schweflige Säure eingeleitet hätte und wenn man durch Verdunsten krystallisirt. Inzwischen hat Davies (Pharmac. Journ. and Transact. II, 965) gleich darauf nachgewiesen, dass bei Archold's Versuchen und Berechnungen wesentliche Fehler begangen seyn müssen, indem nämlich aus einer Lösung, welche selbst mehr als 2 Atome schwefliger Säure auf 1 Atom Talkerde enthält, durch Verdunsten nur ein neutrales Salz nach der Formel  $\text{MgO} + \text{SO}_2 + 6\text{HO}$  auskrystallisirt erhalten werden kann, und dass auch das von Archold bereitete Salz dieselbe Form und Beschaffenheit besitzt.

Durch Krystallisation gewonnen enthält das neutrale Salz also doppelt so viel Krystallwasser, als wenn man es nach Hager mit Alkohol abscheidet.

*Magnesia ricinolica.* In „Wittstein's Vierteljahrsschrift XXI, 599“ wird mir vorgeworfen, dass ich die von Walzl über dieses Präparat gemachten und im Jahresberichte für 1870 S. 304 ganz einfach referirten Angaben in meinem darauf folgenden Berichte S. 230 zu einem Plagiat und zu einer falschen Angabe zuspitze, und zur Beendigung von Einwürfen und Verdächtigungen hinzugefügt, dass Walzl nur Wahres mitgetheilt und Anderer Rechte sich nicht angeeignet habe, indem die mitgetheilte Vorschrift von seinem Sohn herrühre, welcher in Schaffhausen servirt und zu beobachten Gelegenheit gehabt habe, dass die ricinölsäure Talkerde in den Apotheken von Schaffhausen als Abführmittel häufig verordnet und daher häufig bereitet werde, wobei es im Grunde ja einerlei sey, ob dieses nach Hager's oder eines Anderen Vorschrift geschehe. Unbefugt und absichtlich äussert Ref. principmässig weder Einwürfe noch Verdächtigungen, und wenn Jemand aus den einleitenden Worten des mir in Wittstein's Vierteljahrsschrift gemachten Vorwurf „durch eine Anfrage in der Schweiz. Wochenschrift nahm es fast den Anschein, als wenn von dieser Verbindung (ricinölsäure Talkerde) in der Schweiz Niemanden etwas bekannt sey“ folgern wollte, dass ich diese Anfrage dahin gerichtet hätte, so würde er sich entschieden im Irrthum befinden. Aus der anscheinend ganz unbeeinflussten Angabe eines nur mit F. . . . Unterzeichneten konnte ich nichts anderes folgern, als

dass das Präparat in der Schweiz unbekannt sey. Walzl hat ferner die durch seinen Sohn erhaltene Vorschrift zur Bereitung des Präparats ohne Nennung des Verfassers mitgetheilt, wie solches doch sonst wohl zu geschehen pflegt, und wenn nun Hager (Centralhalle XII, 380) sich darüber zu wundern scheint, dass ich ihn nicht als Verfasser der Vorschrift erkannt und dies berichtigend hinzugefügt habe, und erklärt, dass sie von ihm herrühre und dass sie Walzl nur nach seinem Manuale pharmaceuticum aus der lateinischen Abfassung wörtlich ins Deutsche übersetzt hätte, so bin ich sicher nur dadurch veranlasst worden, in meinem kurzen Referat das Wort „Plagiat“ zu gebrauchen.

## Aluminium. Aluminium.

*Aluminium chloratum.* Im vorigen Jahresberichte S. 231 habe ich das *Chloraluminium* als ein neues Desinficiens registrirt und erwähnt, dass man sich in London bereits mit der Bereitung und Dispensirung desselben in mehreren Formen zu verschiedenen Zwecken beschäftigte. Die öffentlichen Lobeserhebungen und Anpreisungen dieser Formen haben nun Prof. Fleck (Vorstand der chemischen Centralstelle in Dresden (veranlasst, sich aus der „Chloralum Company“ genannten Fabrik die verschiedenen Formen zu verschaffen, um sie einer chemischen und practischen Prüfung zu unterwerfen, und er hat dabei Resultate erhalten, welche für deren Anwendung sehr ungünstig erscheinen um so mehr, als ihr hoher Preis mit den Leistungen in keinem Verhältniss steht und sie auch einen nicht gefahrlosen Gehalt an Arsenik, Blei und Kupfer besitzen. Er bekam nämlich:

1) ein sauber etiquettirtes, 637 Gramm schweres Gefäss für 15 Sgr., dessen flüssiger Inhalt im Volum  $\frac{1}{2}$  Liter entsprach, der unter dem Namen „Chloralum“ als sicherstes, geruchloses und nicht giftiges Desinfectionsmittel für Latrinen, Schlinggruben, Ställe, Schlachthäuser, Gassen und Strassenkoth, so wie als äusserliches und inneres Mittel bei Halsleiden, Diphteritis, Scharlachfieber, Blattern etc. angepriesen wird. Fleck fand darin nach Procenten:

Chloraluminium . . .	13,90	Chlorblei . . . . .	0,15
Chlorcalcium mit Gyps . . .	3,11	Chlorkupfer . . . . .	0,10
Chloreisen . . . . .	0,42	Wasser . . . . .	82,32

2) eine schön etiquettirte Blechbüchse für 5 Sgr., die 370 Gramm eines weissen Pulvers einschloss, welches unter dem Namen „Chloralum Powder“ als Absorptionsmittel für organische Verunreinigungen, als Antisepticum und Adstringens in der Vermischung mit Weizenmehl genossen, sowie als Desinfectionsmittel der Eisenbahnwagen, Schiffe, Aborte, Ställe, Rinnsteine etc. empfohlen wird. Fleck fand darin nach Procenten:

Chloraluminium . . .	52,43	Chlorarsenik . . . . .	0,72
Thon und Kieselerde . . .	32,15	Chlorblei . . . . .	0,55
Chlorcalcium . . . . .	11,51	Chlorkupfer . . . . .	0,37
Chloreisen . . . . .	1,55	Gyps . . . . .	0,72



3) einen sauber etiquettirten Beutel von wasserdichtem Gewebe für 20 Sgr., welcher 35 Grammen einer mit 1,73 Grammen festem oder mit 9,8 Grammen flüssigem Chloralum getränkten Baumwolle enthält, die unter dem Namen „Chloralum Wool and Wadding“ als Luftfilter, als blutstillendes Mittel und Antisepticum bei frischen und eiternden Wunden, bei Krebsgeschwüren, und als Desinfectionsmittel für Särge und Leichen empfohlen wird.

Fleck glaubt daher folgern zu dürfen, dass man zur Bereitung dieser Formen auf folgende Art verfähre:

Ein kalkhaltiger und schwach eisenhaltiger Thon wird mit roher rauchender Salzsäure übergossen und so weit wie möglich gelöst. Die sich dann in der Ruhe über den ungelösten Thon abscheidende concentrirte Flüssigkeit wird klar abgossen und ist nun das unter 1 angeführte *Chloralum*. Der zurückgebliebene Schlamm mit der anhängenden Flüssigkeit in einer Pfanne von Blei bis zur Trockne gebracht liefert darauf das *Chloralum Powder*, und wird Baumwolle oder Watte in das flüssige Chloralum eingetaucht, dann ausgedrückt und getrocknet, so resultirt die *Chloralum-Wool* oder *Wadding*. — Das Blei, Kupfer und Arsenik kommen natürlich durch die angewandte rohe Salzsäure hinein. — Das Verhältniss zwischen den Herstellungskosten dieser 3 Präparate und dem enormen Preis, welchen die „Chloralum-Company“ für dieselben fordert, ist hiernach leicht zu ermässigen.

Um ferner das Desinfectionsvermögen des Chloraluminiums genauer kennen zu lernen, so hat Fleck dasselbe vergleichend mit Chlorkalk, Alaun, Eisenvitriol, Aetzkalk und Chlormagnesium auf gleiche Volumen Cloakenflüssigkeit geprüft und gefunden, dass von den Fäulnisstoffen desinficirt

der Chlorkalk . . .	100 Proc.	der Eisenvitriol . . .	76,7 Proc.
„ Aetzkalk . . .	84,6 „	das Chloralum . . .	74,0 „
„ Alaun . . .	80,4 „	„ Chlormagnesium	57,1. „

Eine Lösung von 10 Grammen schwefelsaurer Thonerde in 1 Pfund Brunnenwasser kann nach Fleck die obigen 3 Präparate in allen Fällen ersetzen und höchstens nur 1 Sgr. kosten.

Hiergegen haben die Inhaber der genannten Chloralum-Company A. & M. Zimmermann in London (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 241) eine heftige Einsprache erhoben, und zwar auf Grund von Resultaten, welche Versmann bei der Untersuchung ihrer Präparate erhalten hat, in Folge welcher Derselbe die Analysen von Fleck für unrichtig erklärt und in der ganzen Abhandlung desselben eine grosse Einseitigkeit oder Unkenntniss der Sachlage findet. Namentlich will Versmann den Procentgehalt an Chloraluminium in den Präparaten wesentlich abweichend (grösser?) und in dem Chloralum-Powder mehr schwefelsaure Salze gefunden haben wie Fleck, so wie Derselbe es auch für eine Unmöglichkeit erklärt, dass in einem 52 Proc. Chloraluminium und 11 Proc. Chlorcalcium enthaltenden Pulver nach seiner Herkunft von London keine Spur Feuchtigkeit vorhanden seyn sollte. Diesen Angaben fügen dann A. & M. Zimmermann noch



die Bemerkung hinzu, dass für die erprobte Wirksamkeit ihrer Präparate kein günstigeres Zeugniß beigebracht werden könne, als dass das englische Handels-Ministerium dieselben seit einiger Zeit in die beschränkte Liste der gesetzlich auf allen Schiffen zu haltenden Desinficirungsmittel nicht allein aufgenommen, sondern sogar an die Stelle des ausgeschiedenen nicht ungefährlichen Chlorzinks gesetzt habe.

Uebrigens hat auch Müller (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVIII, 53) die beiden ersten Fabrikate in authentischen Proben analysirt und dabei etwas andere, aber in Rücksicht auf den Gehalt an Chloraluminium noch ungünstigere Resultate, wie Fleck erhalten. Er fand nämlich in der *Chloralum* genannten Flüssigkeit:

Chloraluminium . . . . .	16,0 Proc.
Chlorcalcium (bezügl. Magnesium) . . . . .	1,7 „
Schwefelsaure Alkalien . . . . .	0,1 „
Freie Salzsäure . . . . .	1,2 „

+ 80,9 Wasser = 100, und in dem *Chloralum-Powder* nach Procenten:

Chloraluminium . . . . .	13,4	} in Wasser löslich.
Schwefelsaure Thonerde . . . . .	4,1	
Schwefelsaure Kalkerde . . . . .	9,1	
Schwefelsaures Natron . . . . .	14,1	
Thonerde . . . . .	15,5	(in Salzsäure löslich).
Kaolin . . . . .	13,5	(in Salzsäure unlöslich).
Freie Kieselsäure . . . . .	9,4	

+ 20,9 Wasser = 100. Feide Fabrikate betrachtet Müller gerade nicht als Nebenproducte der Thonerde-Industrie, sondern vielmehr als Verwerthungsproducte der Salzsäure bei der Sodafabrication, und vielleicht dadurch erzeugt, dass man rohe ziemlich eisenfreie Salzsäure direct auf schwach gerösteten Porcellanthon einwirken lasse, die sich dabei bildende Lösung ohne Weiteres für *Chloralum* offerire, und der verbliebene Rückstand, mit etwas Kochsalz und Schwefelsäure oder mit dem Rückständen von der Destillation der rohen Salzsäure versetzt und zur Trockne verdunstet das *Chloralum-Powder* liefere.

#### Ferrum. Eisen.

*Ferrum reductum*. Um ein in Berührung mit Sauerstoff sich nicht oxydirendes, reines und namentlich von Kohle und Schwefel völlig freies reducirtes Eisenpulver herzustellen, gibt Dragen-dorff (The Pharmacist and chemical Record, Chicago V, 73) das folgende Verfahren an:

Man sättigt reine Salzsäure mit kleinen eisernen Nägeln, verdünnt die Flüssigkeit, filtrirt überschüssige Nägel etc. ab, versetzt das Filtrat mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali, sammelt das sich dann allmähig ausscheidende oxalsaure Eisenoxydul auf einem Filtrum, wäscht dasselbe völlig aus, trocknet, glüht es

in einer eisernen Schale bis zur Zerstörung der Oxalsäure, bringt das zurückbleibende Eisenoxyd in ein eisernes Rohr von etwa 1,4 Zoll innerem Durchmesser, lässt Wasserstoffgas dadurch strömen, erhitzt das Rohr in einem geeigneten Ofen etwas länger, als das Eisenoxyd darin gleichförmig ausgebreitet liegt, und bis zu dem Grade mit Kohlenfeuer, als zur Reduction erforderlich ist (Jahresb. für 1869 S. 259) und setzt sowohl dieses Glühen als auch das Durchleiten von Wasserstoffgas fort, bis die Reduction völlig erfolgt ist und aus dem vorderen Ende kein Wasserdampf mehr hervorkommt.

Bei diesem Präparat fordert man mit Recht, dass es frei von Kohle und von Schwefel sey, weil diese Körper bei der Verdauung im Magen sowohl Kohlenwasserstoff als auch Schwefelwasserstoff entwickeln und diese gasförmigen Körper sehr nachtheilig für den Patienten werden würden.

Durch das von Dragendorff geforderte Eisenoxyd sind diese beiden Körper von vornherein so ausgeschlossen, wie nicht bei einem aus oxydirtem Eisenvitriol durch Alkalien gefällten und ausgewaschenen Eisenoxyd, weil ein solches gewöhnlich unauswaschbares basisches schwefelsaures Eisenoxyd enthält, welches der Wasserstoff nachher zu Schwefeleisen reducirt. Dasselbe würde auch der Fall seyn, wenn man eine Eisenchloridlösung mit Alkalien fällen wollte, zu deren Herstellung man eine Schwefelsäure enthaltende Salzsäure verwandt hätte.

Die genannten beiden Körper können aber auch wieder secundär hineinkommen, wenn man kein reines, sondern gasförmige Wasserstoff-Verbindungen von Kohle und Schwefel enthaltendes Wasserstoffgas anwenden wollte, und daher verlangt Dragendorff 1) das Wasserstoffgas dazu aus Zink mit einer so verdünnten Schwefelsäure zu entwickeln, dass man dazu 1 Theil reine concentrirte Schwefelsäure mit 8 Th. Wasser versetzt, und dass man beim etwaigen Nachlassen der Entwicklung keine concentrirte Schwefelsäure zufügt, sondern die gesättigte Säure von dem Zink abgiesst und nun eine eben so verdünnte Schwefelsäure wieder darauf giesst, weil eine concentrirtere Schwefelsäure mit Zink bekanntlich auch etwas Schwefelwasserstoff hervorbringen kann; 2) dass man das Gas (da das Zink auch Kohle und Schwefel zu enthalten pflegt, welche mit der Schwefelsäure ebenfalls Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff hervorbringen würde) erst durch 2 hinter einander folgende Röhren, wovon die vordere mit durch eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd getränkten Bimsteinstücken und die folgende mit Stücken von Kalihydrat angefüllt worden ist, strömen lässt, bevor es in das eiserne Rohr zur Reduction eintritt, um es frei von den genannten Begleitern auf das Eisenoxyd wirken zu lassen, welches sonst damit Kohleneisen und Schwefeleisen hervorbringen würde, und 3) dass man in der etwaigen Meinung, es sey gleichgültig, das oxalsäure Eisenoxydul *nicht direct* in dem eisernen Rohre dem Einfluss des Wasserstoffgases aussetzt, weil es wohl mal gelingt, auch damit ein reines Eisenpulver zu erzielen, dasselbe damit aber auch Kohleneisenhaltig ausfallen kann.

Unter diesen richtig verfolgten Umständen muss wohl ein von Kohle und Schwefel freies Eisenpulver erhalten werden, wie es Schering (Jahresb. für 1871 S. 237) etc. noch nicht hatte gelingen wollen. — Uebrigens sind die von Dragendorff erörterten Regeln keineswegs mehr neu, und ist z. B. schon von Wöhler (Jahresber. für 1855 S. 96) die Anwendung von oxalsaurem Eisenoxydul empfohlen, von Dusart (Jahresber. für 1861 S. 128) eine weitläufige Reinigung des Wasserstoffgases dazu gefordert etc.

Merck (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 642) macht darauf aufmerksam, dass die Pharmacopoea germanica sehr auffällig durch die Eigenschaften, welche das reducirte Eisenpulver haben soll, ein so schlechtes Präparat als zulässig erklärt, wie es kaum wohl einmal in den Handel gekommen ist. Alle Fabrikanten, namentlich Heraeus in Hanau, haben sich bestrebt ein so möglichst reines und metallisches Präparat herzustellen, dass es selbst in Frankreich bevorzugt wird. Ein solches Präparat sieht grau aus, während es die Pharmacopoe als schwarz und glanzlos fordert und daneben verlangt, dass es beim Auflösen in Bromwasser nicht mehr wie die Hälfte als darin unlöslich zurücklasse, woraus offenbar folgt, dass es zur Hälfte aus schwarzem Eisenoxyd (vielleicht Suboxyd =  $\text{FeO}$  — Jahresber. für 1861 S. 126) bestehen kann und doch zulässig ist. Es soll sich ferner in Salzsäure völlig lösen und dabei nicht allein ein ganz geruchloses Wasserstoffgas entwickeln, sondern auch eine blaugrüne Lösung geben, die durch Schwefelcyankalium nur wenig geröthet wird. Dieses letztere wird bei dem Präparate leicht zu erreichen seyn, aber Merck ist der Meinung, dass von Fabrikanten namentlich bei der Bereitung im Grossen noch kein reducirtes Eisen darzustellen hätte erreicht werden können, welches nicht eine Spur Schwefel enthalte und daher beim Lösen in Salzsäure nicht eine unwesentliche Menge von Schwefelwasserstoff neben dem Wasserstoff entwickle.

Ein Ungenannter (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 654) bemerkt dazu, dass der Gehalt an Kohle und Schwefel von einem Gehalt an Schwefelkohlenstoff (?) in dem zur Entwicklung des Wasserstoffgas angewandten Eisen herrühre, und dass das dann Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff enthaltende Wasserstoffgas nicht auf kaltem Wege, sondern nur dadurch gereinigt werden könne, dass man es durch eine glühende Röhre strömen lasse, ehe es in den Reductions-Apparat gelange, in welchem Falle aber der Preis nicht die Kosten zu decken vermöge. Ref. ist der Ansicht, dass Eisen wohl Kohleeisen und Schwefeleisen, aber keinen Schwefelkohlenstoff enthalten kann, und dass ferner ein Durchleiten des Wasserstoffgases durch eine glühende Röhre, wenn es dadurch wirklich gereinigt wird, einfacher und billiger seyn dürfte als die von Dusart, Dragendorff etc. angegebenen Reinigungsweisen.

*Ferrum dialysatum.* In der wohl bekannten Bereitung des dialysirten Eisenoxyds hat Dragendorff (The Pharmacist and

chemical Record. Chicago V, 75) 2 sehr wichtige Verbesserungen ermittelt und mitgetheilt.

Die *erste* Verbesserung besteht in der Herstellung der zu dialysirenden Lösung des basischen Eisenchlorids, indem er dazu ganz einfach allemal 300 Volumen Liquor Ferri sesquichlorati von 1,37 spec. Gewicht ganz kalt mit 100 Volum Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gewicht vermischt, welche Mischung dann wohl anfangs trübe erscheint, aber nach 1 bis 2 Stunden völlig klar wird. Die Flüssigkeit enthält nun allerdings Chlorammonium, allein dasselbe geht als Krystalloid dann mit dem Eisenchlorid durch das Septum so vollständig mit durch, dass man es in dem Product nicht mehr erkennen kann.

Die *zweite* Verbesserung betrifft den Dialysator. Die gewöhnlichen Vorrichtungen dazu sind aus den vorhergehenden Jahresberichten genügend bekannt und fand sie Dragendorff in so fern mangelhaft, als man damit nicht Herr über die Concentration des dialysirten Liquors ist, indem immer, aber je nach den Umständen mehr oder weniger Wasser durch das Septum zu demselben dringt und er dadurch jedesmal verschieden stark ausfällt (im glücklichsten Falle enthielt derselbe 4,5 bis 5, andernfalls aber auch nur 1,5 Procent Eisenoxyd) so dass er jedesmal sehr unangenehme Correctionen zu einem gleichen Gehalt an Eisen nöthig macht. Nach Dragendorff können nun alle diese Uebelstände vermieden werden, wenn man die Harnblase eines jungen Schweins als Dialysator anwendet: Dieselbe wird durch Waschen mit verdünnter Pottaschenlösung und darauf mit reinem Wasser völlig gereinigt, nun mit der obigen Mischung von Eisenchloridlösung und Ammoniakliquor *ohne alle Verdünnung* so gefüllt, dass so wenig wie möglich Luft in derselben zurückbleibt, wenn man sie nun fest zubindet. Je weniger Luft eingeschlossen bleibt, desto geringer die Menge des Wassers, welche von aussen durch die Blase zu dem Liquor eindringt und ihn verdünnt, und will man einmal das Streben desselben, Wasser durch die Blase aufzunehmen, beobachten, so braucht man nur eine 4 bis 5 lange Glasröhre mit in die Oeffnung der Blase fest einzubinden und man wird darin die Mischung aus der letzteren mehrere Fuss hoch aufsteigen sehen, wenn die Blase der Dialyse unterworfen wird.

Zu dieser Dialyse hängt man die möglichst gefüllte und fest zugebundene Blase in einem cylindrischen und mit reinem Wasser gefüllten Glasgefäss so auf, dass das zugebundene Ende nach oben gerichtet ist und dass das Wasser etwa 1 Zoll über diesem Ende steht und überhaupt 4 bis 5 Mal so viel im Volum beträgt, als das Volum der ganzen Blase. Brunnenwasser darf nicht dazu angewandt werden. In den ersten Tagen wird das Wasser allemal nach 12 Stunden gegen reines Wasser gewechselt, nachher aber alle 24 Stunden. Das in den ersten Tagen herausgenommene Wasser ist so reich an Eisenchlorid, dass man es vorthellhaft durch Ammoniakliquor fällen und auf Eisenoxyd verwerthen kann. Die Dialyse, d. h. das Wechseln des Wassers im Glasge-

fäss wird so lange fortgesetzt, bis dasselbe nach 24stündiger Umgebung der Blase auf Zusatz von Salpetersäure und darauf von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr getrübt wird, was man in 10 bis 14 Tagen erreicht. Auf diese Weise hat Dragendorff einen Liquor erzielt, der selbst 7 Procent Eisenoxydtrihydrat enthielt, und er empfiehlt ihn für alle Fälle auf 1000 Volumen (von den ursprünglich angewandten 400 Volumen der Mischung) mit reinem Wasser zu verdünnen, um ihn dann unter dem Namen

*Liquor Ferri dialysati* direct als Heilmittel anzuwenden. Derselbe würde nun 5 Proc. Eisenoxydtrihydrat enthalten. Da derselbe ganz geschmacklos ist, so liegt auch kein Grund vor, ihn noch mit anderen Substanzen zu versetzen, zumal nicht solchen, welche zersetzend darauf wirken. Es ist selbst wohl zu beachten, dass Salze von Kalk und anderen Basen gewöhnliches Eisenoxyd daraus abscheiden, und dass also Brunnenwasser weder zum Verdünnen noch von dem Patienten zum Nachtrinken angewandt werden darf. Der Liquor hält sich an einen kühlen Ort sehr gut und hat ihn Dragendorff nach 4 Jahren noch unverändert gefunden. Er enthält weniger Eisenchlorid, wie der nach Hager's Vorschrift bereitete, und vindicirt Dragendorff ihn auch dieserwegen Vorzüge.

Sollte der Liquor bei der Dialyse einmal mehr Wasser aufgenommen haben und direct mehr als 1000 Volumen ausmachen, so kann man ihn auf einem Wasser- oder Luftbade bei höchstens  $+70^{\circ}$  wohl concentriren, aber gewöhnlich geht dabei etwas colloidales Eisenoxyd in gewöhnliches sich abscheidendes Eisenoxyd über. — Will man endlich einen

*Syrupus Ferri dialysati* daraus herstellen, so muss man 120 Theile des reinsten pulverisirten Zuckers sich ganz kalt in 75 Theilen des Liquors auflösen lassen, und bleibt auch dieser Syrup beim Aufbewahren unverändert. Erhitzt man aber den Liquor mit dem Zucker, so scheidet sich das colloidale Eisenoxyd mehr oder weniger und selbst ganz als gewöhnliches Eisenoxyd ab, namentlich dann, wenn der Zucker nicht völlig rein und frei von Kalk war. Namentlich eignet sich dieser Syrup besser für Kinder und schwache Personen. — In ähnlicher Art bereitet Dragendorff auch einen

*Liquor Ferri phosphorici dialysati* dadurch, dass er eine Lösung des officinellen phosphorsauren Natrons in Wasser mit einer Lösung von Eisenchlorid in Wasser vermischt und das Gemisch nach der oben angeführten Art in einer Blase der Dialyse unterwirft. Die Verhältnisse dazu hat Dragendorff nicht angegeben, und er bemerkt nur, dass der erzielte Liquor hellbraun gefärbt sey und 3 Proc. phosphorsaures Eisenoxyd enthalte, das Eisenoxyd und die Phosphorsäure in dem Atomverhältniss wie 3:1. Der Liquor ist ebenfalls geschmacklos. Ein aus 75 Theilen dieses Liquors und 120 Theilen Zucker kalt hergestellter Syrup zersetzt sich jedoch schon innerhalb 14 Tagen, wobei er gelatinirt und einen tintenartigen Geschmack bekommt und später zahlreiche Algen entwickelt.

*Ferrum oxydulatum purum.* Ein reines der Formel  $\text{FeO}$  entsprechendes *Eisenoxydul* wird nach Tissandier (Compt. rend. LXXIV, 531) erhalten, wenn man feinen Eisendraht in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzt und einen Strom von reinem und entwässerten Kohlensäuregas dadurch gehen lässt, bis der Draht völlig oxydirt worden. Die Kohlensäure =  $\text{CO}^2$  wird dabei zu Kohlenoxydgas =  $\text{CO}$  reducirt, während das abtretende Sauerstoffatom mit dem Eisen das Eisenoxydul erzeugt. Das sich so bildende Eisenoxydul sieht schwarz, glänzend und krystallinisch aus, ist magnetisch und an der Luft unveränderlich, verwandelt sich aber beim Erhitzen an der Luft bis zum Rothglühen in Eisenoxyduloxyd =  $\text{FeO} + \text{FeO}^3$ , und diese Verwandlung erfährt es auch beim Erhitzen in Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Salzsäure und Salpetersäure lösen dieses Oxydul leicht auf, aber Schwefelsäure wirkt nicht darauf.

*Ferrum sulphuricum oxydulatum crystallisatum* =  $\text{FeS} + 7\text{H}$ . Gleichwie schon Kieseritzky (Jahresber. für 1865 S. 258) hat jetzt auch Caroz (Annal. der Chem. und Pharmac. CLXV, 29) durch gründliche Versuche ganz entschieden nachgewiesen, dass das aus seiner Lösung durch Alkohol fein krystallinisch ausgefällt und dadurch in einen haltbareren Zustand gebrachte schwefelsaure Eisenoxydul völlig die 7 Atome Krystallwasser enthält, wie das in den grösseren gewöhnlichen Krystallen angeschossene Salz, so dass man dasselbe auch für den Apotheken-Gebrauch der besseren Haltbarkeit wegen in jene fein krystallinische Form bringen kann.

Die durch Versuche nicht befriedigend erwiesene Angabe von Barkhausen (Jahresb. für 1871 S. 258), dass das mit Alkohol gefällte Salz weniger Krystallwasser enthalte, kann also als unrichtig angesehen werden.

Die Doppelsalze des *schwefelsauren Eisenoxyduls* mit den schwefelsauren Salzen von Ammoniak, Kali, Natron, Magnesia und Zinkoxyd sind von Graeger (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXVII, 129) dargestellt und studirt worden, um zu erfahren, welches davon zum „Stellen der Chamäleonlösung“ geeigneter wäre, als der so veränderliche Eisenvitriol. Das schon lange genügend bekannte

*Ferro-Ammonium sulphuricum* =  $\text{FeS} + \text{NH}_4\text{S} + 6\text{H}$  muss zwar nach S. 260 dieses Berichts als chlorometrisches Reagens verlassen werden, kann aber doch als Titresubstanz gegen Chamäleon benutzt werden, wiewohl es beim Trocknen doch ein wenig durch den Sauerstoff der Luft alterirt zu werden scheint, namentlich wenn man es zu lange unverschlossen liegen lässt. Dagegen eignet sich unter den erwähnten Doppelsalzen das

*Ferro-Natron sulphuricum* =  $\text{FeS} + \text{NaS} + 4\text{H}$  mit einem Atomgewicht von 2288,96 wegen seiner constanten Zusammensetzung und Stabilität ganz vorzugsweise als Titresubstanz gegen Chamäleon und dürfte dasselbe daher auch wohl, wie Ref. S. 263 dieses Berichts zu versuchen empfahl, zur Bestimmung des Gehalts an



Chlor im Chlorwasser und im Chlorkalk als eben so sicher und zweckmässig anwendbar befunden werden.

Die Bereitung ist ganz einfach, indem man nur reines und völlig oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul =  $\text{FeS} + 7\text{H}$  und reines unverwittertes schwefelsaures Natron =  $\text{NaS} + 10\text{H}$  zu gleichen Atomen (allemaal 100 Gewichtstheile von ersteren auf 115,8 Theile des letzteren) in Wasser aufzulösen und die Lösung zum Krystallisiren zu verdunsten braucht. Das Salz ist sehr leicht löslich, so dass man aus einer heissen concentrirten Lösung beim Erkalten keine Krystalle davon bekommt, aber dafür hat dieses Salz die Eigenschaft, sich aus einer concentrirten Lösung beim Kochen abzuscheiden, so dass man es zweckmässig nur durch sogenanntes Soggen daraus abgeschieden erhalten kann, wahrscheinlich weil es mit einem grösseren Gehalt an Wasser ein sehr leicht lösliches Salz bildet, indem eine concentrirte Lösung, welche beim langen Stehen keinen Krystall absetzt, beim Erwärmen auf  $+100^\circ$  sofort das Salz mit  $4\text{HO}$  ausscheidet, und beim langsamen freiwilligen Verdunsten das Salz in Gestalt von steinharten Krusten so fest an die Wandungen des Glases ansetzt, dass man es nur schwierig davon abzubringen vermag. Zur sicheren Vermeidung einer etwaigen Oxydation des Eisenoxyduls setzt Graeger der Lösung vor dem Verdunsten ein wenig Schwefelsäure und während des Verdunstens von Zeit zu Zeit ein wenig schweflige Säure zu, so dass sie stets nach letzterer riecht und, um dieses Verdunsten nicht unnöthig lange fortsetzen zu müssen, löst er die beiden Salze gleich von Vornherein in möglichst wenig kaltem Wasser auf, damit man nach dem Erhitzen der Lösung durch Rühren in derselben dann bald das Salz zur Abscheidung bringen kann. Um das abgeschiedene Salz nun möglichst unverändert und ohne vermeidbaren Verlust zu sammeln, bringt Graeger dasselbe auf einen mit einem ganz kleinen Filtrum versehenen Trichter, dessen Röhre mittelst eines Korks in die eine Oeffnung einer kleinen Woulff'schen Flasche luftdicht eingesteckt worden ist, deren zweite Oeffnung mit einem kräftig wirkenden Aspirator in Verbindung steht. Wenn dann aus dem Trichter keine Flüssigkeit mehr in die Flasche abtropft, nimmt man den Aspirator von derselben ab und setzt ihn, nachdem das Salz wieder mit Wasser angefeuchtet worden ist, damit wieder in Verbindung, bis ebenfalls nichts mehr abtropft. Wenn dann dieses rasche deplacirende Abwaschen noch einmal bis zu denselben Punkte wiederholt worden, so ist das Salz auch schon so weit abgetrocknet, dass man es auf Löschpapier ausbreiten kann, ohne dasselbe feucht zu machen, und in warmer Luft ist es darauf nach 2 bis 3 Stunden so weit nachgetrocknet, dass es als ein sandiges Pulver ohne allem Zusammenhang von geglättetem Papier oder von Porcellan und Glas abrollt, und in diesem Zustande muss es angewandt werden.

Dieses Salz ist nun ein fein krystallinisches Pulver, welches kaum einen Stich ins Grünliche hat, und welches einer Temperatur von  $+100^\circ$  ausgesetzt werden kann, ohne von seinem Ge-

wichte zu verlieren. Daneben ist es auch durchaus nicht hygroskopisch und an der Luft noch weit weniger Veränderungen ausgesetzt, wie das Ammoniak-Doppelsalz, welches bei seiner Anwendung immer einige Zweifel übrig liess, ob es auch völlig trocken oder anderseits nicht verwittert war.

Graeger ist daher auch der Meinung, dass man dieses schwefelsaure Eisenoxydul-Natron in Apotheken anstatt des so veränderlichen schwefelsauren Eisenoxyduls sehr zweckmässig auch als Heilmittel verwenden könne (natürlich wenn man 100 Gewichtstheile davon anstatt 76 Theile des letzteren dispensirt, indem  $100 \text{ FeS} + \text{NaS} + 4\text{H}$  mit  $75,939 \text{ FeS} + 7\text{H}$  äquivalent sind, und das schwefelsaure Natron im ersteren wohl kein Hinderniss seyn dürfte.) — In dem

*Ferro - Ammonium sulphuricum* =  $\text{FeS} + \text{NH}_4\text{S} + 6\text{HO}$  hatte Rheineck (Dingl. Polyt. Journal CCII, 269) nur 5 Atome Krystallwasser bestimmt, aber Fleischer (Journ. für pract. Chemie N. F. V, 437) hat auf eine eben so umständliche wie gründliche Weise gezeigt, dass der Wassergehalt darin, wie bisher, zu 6 Atomen angenommen werden muss, und diesen Gehalt von 6 Atomen Krystallwasser hat auch Caro (Annal. der Chem. und Pharmacie CLXV, 32) durch Versuche constatirt.

*Ferrum sulphuricum oxydatum*. Unter möglichster Vermeidung von Fehlerquellen hat Franz (Journ. für pract. Chem. N. F. V, 287) eine neue Tabelle bearbeitet, woraus nach dem specif. Gewicht bei  $+17^\circ,5$  sogleich ersehen werden kann, wie viele Procente von wahrem *schwefelsaurem Eisenoxyd* =  $\text{FeS}_3$  in einer Lösung desselben in Wasser vorkommen:

Sp. Gew.	$\text{FeS}_3$ -Proc.	Sp. Gew.	$\text{FeS}_3$ -Proc.	Sp. Gew.	$\text{FeS}_3$ -Proc.
1,0085	1	1,1946	21	1,4665	41
1,0170	2	1,2066	22	1,4824	42
1,0255	3	1,2186	23	1,4983	43
1,0340	4	1,2306	24	1,5142	44
1,0426	5	1,2426	25	1,5298	45
1,0512	6	1,2559	26	1,5468	46
1,0598	7	1,2692	27	1,5638	47
1,0684	8	1,2825	28	1,5808	48
1,0770	9	1,2958	29	1,5978	49
1,0854	10	1,3090	30	1,6148	50
1,0948	11	1,3229	31	1,6328	51
1,1042	12	1,3368	32	1,6508	52
1,1136	13	1,3507	33	1,6688	53
1,1230	14	1,3646	34	1,6868	54
1,1324	15	1,3782	35	1,7050	55
1,1424	16	1,3927	36	1,7241	56
1,1524	17	1,4072	37	1,7432	57
1,1624	18	1,4217	38	1,7623	58
1,1724	19	1,4362	39	1,7814	59
1,1826	20	1,4506	40	1,8006	60

Hierbei erinnert Franz daran, dass die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds für den Handel auf die Weise hergestellt werde, dass man Eisenvitriol auflöse, die Lösung mit Schwefelsäure versetze, dann durch Salpetersäure oxydire etc., und dass wegen mancher Schwierigkeiten dabei und wegen mangelnder Sorgfalt der

*Liquor Ferri sulphurici oxydati* des Handels meist wohl 1,3804 specif. Gewicht zeige (die Pharmacopoea germanica fordert 1,317 bis 1,319 spec. Gewicht) aber stets wechselnde Mengen von freier Schwefelsäure und freier Salpetersäure enthalte, welche auf das specif. Gewicht einen solchen Einfluss ausübten, dass sich im Gehalt an wahren schwefelsauren Eisenoxyd eine Differenz von  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Procent ergeben könne, wenn man dasselbe, wie es von ihm bei mehreren Proben geschehen sey, vergleichend analytisch quantitativ und aus dem specif. Gewicht nach seiner Tabelle bestimme. (Da dieser Liquor jetzt officinell geworden, so verdienen diese Erfahrungen alle Beachtung.)

Um die freien Säuren in dem Liquor zu vermeiden, oxydirt Franz eine Lösung von Eisenvitriol nach einem Zusatz von Schwefelsäure durch Salpetersäure, fällt aus der Lösung das Eisenoxyd mit Ammoniakliquor und löst es nach dem Auswaschen in einer genau berechneten Menge von Schwefelsäure. Nur für einen solchen, völlig neutrales schwefelsaures Eisenoxyd enthaltenden Liquor ist Franz's Tabelle maassgebend, aber nicht für den käuflichen und unrichtig beschaffenen.

*Ferrum nitricum.* Mit derselben Sorgfalt wie beim schwefelsauren Eisenoxyd hat Franz (Journ. für pract. Chem. N. F. V, 291) eine Tabelle bearbeitet, aus der man nach dem specif. Gewicht bei  $+17^{\circ},5$  erfahren kann, wie viele Procente von wahren schwefelsauren Eisenoxyd =  $\text{Fe}\ddot{\text{N}}^3$  in einer Lösung desselben in Wasser vorkommen:

Sp. Gew.	$\text{Fe}\ddot{\text{N}}^3$ -Proc.	Sp. Gew.	$\text{Fe}\ddot{\text{N}}^3$ -Proc.	Sp. Gew.	$\text{Fe}\ddot{\text{N}}^3$ -Proc.
1,0080	1	1,1268	16	1,2730	31
1,0160	2	1,1354	17	1,2838	32
1,0240	3	1,1440	18	1,2946	33
1,0320	4	1,1526	19	1,3054	34
1,0398	5	1,1612	20	1,3164	35
1,0472	6	1,1712	21	1,3280	36
1,0546	7	1,1812	22	1,3396	37
1,0620	8	1,1912	23	1,3512	38
1,0694	9	1,2012	24	1,3628	39
1,0770	10	1,2110	25	1,3746	40
1,0852	11	1,2212	26	1,3864	41
1,0934	12	1,2314	27	1,3982	42
1,1016	13	1,2416	28	1,4100	43
1,1098	14	1,2518	29	1,4218	44
1,1182	15	1,2622	30	1,4338	45

Sp. Gew.	FeN <sup>3</sup> -Proc.	Sp. Gew.	FeN <sup>3</sup> -Proc.	Sp. Gew.	FeN <sup>3</sup> -Proc.
1,4465	46	1,5422	53	1,6572	60
1,4592	47	1,5572	54	1,6764	61
1,4719	48	1,5722	55	1,6956	62
1,4846	49	1,5892	56	1,7148	63
1,4972	50	1,6062	57	1,7340	64
1,5122	51	1,6232	58	1,7532	65
1,5272	52	1,6402	59		

Diese Resultate gelten nur für Lösungen von salpetersaurem Eisenoxyd, welche in analoger Art, wie das vorhergehende schwefelsaure Eisenoxyd, völlig rein und säurefrei dargestellt worden sind, aber nicht für den käuflichen

*Liquor Ferri nitrici oxydati* der Fabriken, welcher nach Franz häufig weiter nichts als eine durch Salpetersäure oxydirte Lösung von Eisenvitriol ist (was sich durch Aufsuchen von Schwefelsäure und überschüssiger Salpetersäure leicht ermitteln lässt).

*Ferrum aceticum siccum in lamellis.* Um ein so genanntes Präparat herzustellen, welches sich völlig klar in Wasser löst, soll man nach Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 378) den officinellen Liquor Ferri acetici nach gewöhnlichen Angaben nicht bei +25° in einer flachen Schale verdunsten lassen, sondern denselben auf horizontalliegenden Glasplatten höchstens 1 Millimeter dick austreichen und darauf bei +15 bis 17° gerade so lange der Verdunstung überlassen, bis der Rückstand sich leicht in dünnen Lamellen von dem Glase abnehmen lässt, um diese dann in einem gut schliessenden Glase gegen den Einfluss des Lichts geschützt aufzubewahren. — Die so erhaltenen Lamellen müssen natürlich dasselbe basische Salz seyn, welches in dem Liquor aufgelöst vorkam.

*Ferrum sesquichloratum.* Mit möglichster Vermeidung von Fehlerquellen hat Franz (Journal für pract. Chemie N. F. 283) eine neue Tabelle bearbeitet, aus der man nach dem specif. Gewicht bei +17°,5 sogleich erfahren kann, wie viele Procente von wahrem *Eisenchlorid* = FeCl<sup>3</sup> in einer Lösung desselben in Wasser enthalten sind:

Sp. Gew.	FeCl <sup>3</sup> -Proc.	Sp. Gew.	FeCl <sup>3</sup> -Proc.	Sp. Gew.	FeCl <sup>3</sup> -Proc.
1,0073	1	1,0974	13	1,2052	25
1,0146	2	1,1054	14	1,2155	26
1,0219	3	1,1134	15	1,2258	27
1,0292	4	1,1215	16	1,2365	28
1,0365	5	1,1297	17	1,2464	29
1,0439	6	1,1378	18	1,2568	30
1,0513	7	1,1458	19	1,2673	31
1,0587	8	1,1542	20	1,2778	32
1,0661	9	1,1644	21	1,2883	33
1,0734	10	1,1746	22	1,2988	34
1,0814	11	1,1848	23	1,3093	35
1,0894	12	1,1950	24	1,3199	36

Sp. Gew.	FeCl <sup>3</sup> -Proc.	Sp. Gew.	FeCl <sup>3</sup> -Proc.	Sp. Gew.	FeCl <sup>3</sup> -Proc.
1,3305	37	1,4242	45	1,5296	53
1,3411	38	1,4367	46	1,5439	54
1,3517	39	1,4492	47	1,5582	55
1,3622	40	1,4617	48	1,5729	56
1,3746	41	1,4742	49	1,5876	57
1,3870	42	1,4867	50	1,6023	58
1,3994	43	1,5010	51	1,6170	59
1,4118	44	1,5153	52	1,6317	60

Hierbei bemerkt Franz, dass im Handel ein festes Eisenchlorid in schön gelben Stücken vorkomme und als

*Ferrum sesquichloratum crystallisatum* zu 20 Rthlr. pro 100 Pfund verkauft werde, welches in Wasser zwar fast völlig auflöslich sey, aber oft nicht unbedeutliche Mengen von freier Salzsäure enthalte und daher die specif. Gewichte von Lösungen desselben in Wasser entsprechend beeinflusst würden, so dass sie mit seinen Resultaten von reinem Eisenchlorid nicht übereinstimmen könnten.

*Liquor Ferri sesquichlorati.* Dieser Liquor kann nach Waldschütz (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1872 S. 238) völlig frei von Salpetersäure erhalten werden, wenn man die Eisenchloridlösung in kleinen Mengen mit Salpetersäure oxydirt, alle Portionen vermischt und nun mit einer Lösung von Eisenchlorür so lange versetzt, bis sich eine directe (schwache?) Färbung zeigt, die durch die geringste Spur Salpetersäure wieder verschwindet. — Diese Angabe ist so noch nicht recht klar, auch werden die Behandlungen wohl in der Wärme vorgenommen werden sollen.

#### Zincum. Zink.

*Zincum sulphuricum.* Zur Bereitung eines völlig eisenfreien schwefelsauren *Zinkoxyds* sättigt Jandous (N: Jahrbuch für Pharmacie XXXVII, 336) verdünnte reine Schwefelsäure möglichst vollkommen mit metallischem Zink, indem man dasselbe ganz zuletzt im Ueberschuss zufügt und die Flüssigkeit längere Zeit damit digerirt, fällt dann  $\frac{1}{20}$  von der Lösung mit kohlensaurem Natron und wäscht den Niederschlag aus. Die übrigen  $\frac{19}{20}$  der Lösung verdünnt er mit etwa der zweifachen Menge Wasser und versetzt sie abwechselnd portionenweise sowohl mit jenem Niederschlage als auch mit einer Lösung von Tannin (dessen Menge nach dem vorhandenen immer geringen Gehalt an Eisen ermässigt wird), bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit keinen Stich mehr ins Violette zeigt. Dann lässt er die Flüssigkeit auf einer flachen Porcellanschale unter öfterem Durchrühren stehen, bis das Eisen daraus völlig entfernt ist, filtrirt nun und verdunstet nach einem Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure zum Krystallisiren. Die letzte Mutterlauge kann mit kohlensaurem Natron auf Zinkoxyd bearbeitet werden.

Zur Entfernung des Eisens aus der Lösung von etwa 15 Unzen Zink reichten bei Jandous' Versuchen 2 Gran Tannin aus (unter den angegebenen Umständen, waren sie auch wohl gar nicht erforderlich, Ref.) und in 48 Stunden war der ursprünglich weisse Niederschlag blauschwarz, die Flüssigkeit aber völlig wasserhell geworden. Ein kleiner Ueberschuss von Tannin scheint unter der Mitwirkung von Wärme dabei zersetzt zu werden, indem die Mutterlauge von den ersten Krystallen mit Eisenchlorid kein Tannin mehr auswies, und wohl nicht angenommen werden konnte, dass das zersetzte Tannin gerade nur so viel betrug, wie das Eisen zur Ausfällung gebraucht. (Vergl. Jahresb. für 1866 S. 219).

*Zincum ferro-cyanatum.* In 100 Grammen dieses von einem renomirten Droguisten hat Athenstedt (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 249) 2 Decigrammen schwefelsaures Zink gefunden. — Warum macht man aber ein so einfaches Präparat nicht selbst?

*Zincum lacticum.* Für die Bereitung des milchsauren Zinkoxyds hat Hoorn (Berichten van de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie 4. Ser. No. 26. December 1872 p. 486) alle bisher angegebenen Methoden als weitläufig, schwierig und überhaupt nicht wünschenswerth practisch befunden, dagegen die folgende ermittelt und vor allen anderen empfohlen:

Man erhitzt allemal 1 Theil milchsaures Eisenoxydul mit 50 Theilen Wasser bis zur Auflösung und diese dann noch 3 bis 4 Stunden lang bei  $+70^{\circ}$ , um das Eisenoxydul darin sich weiter oxydiren zu lassen, setzt nun zu der dunkel gefärbten Flüssigkeit 2 Theile mit 20 Theilen Wasser angerührtes Zinkoxyd (Zinkweiss) in kleinen Portionen und unter Umrühren hinzu und digerirt schliesslich in der Wärme, bis sich die Flüssigkeit frei von Eisen erweist, worauf wohl 3 Stunden erforderlich seyn können. Die dann vom dem ungefällten Eisenoxyd noch heiss abfiltrirte und nun ganz farblose Flüssigkeit wird so weit verdunstet, dass sie noch 5 bis 6 Mal so viel, als das angewandte milchsaure Eisenoxydul beträgt, und zum Krystallisiren hingestellt. Von 30 Theilen milchsaurem Eisenoxydul bekam Hoorn 26 bis 27 Theile milchsaures Zinkoxyd. Enthielt das milchsaure Eisenoxydul organische Stoffe, so kann sich die Flüssigkeit bei dem Verdunsten färben, man kann sie dann aber durch Thierkohle leicht entfärben.

Dass man nach dieser Methode milchsaures Zinkoxyd von guter Beschaffenheit bekommt, kann wohl nicht in Frage gestellt werden, ob aber auch so vortheilhaft, wie nach gewissen bekannten Verfahren, erscheint wohl zweifelhaft.

#### Cadmium. Cadmium.

*Cadmium sulphuratum.* Das durch seine ausserordentlich färbende Kraft bei Seifen kürzlich in Anwendung gekommene *Schweifcadmium* soll nach Schering (Archiv der Pharmacie CXCI,



124) im Handel auch schon verfälscht vorkommen und dadurch seinen Credit natürlich mehr oder weniger und zwar um so mehr einbüßen können, als die Cadmiumpreise jüngst bedeutend gestiegen seyen. So hat Schering darin bereits eine nicht unerhebliche Beimischung von *Zinkweiss* gefunden, welches darin leicht erkannt wird, wenn man das Schwefelcadmium eine Zeitlang mit concentrirtem Essig gelinde digerirend behandelt, dann filtrirt und in dem Filtrat das Zink mit bekannten Reagentien aufsucht.

### Plumbum. Blei.

*Plumbum iodatum* =  $PbJ$ . Bekanntlich erfordert das *Jodblei* zur Lösung 1235 kaltes und 187 bis 194 siedendes Wasser, und setzt sich aus der Lösung im letzteren der Ueberschuss beim Erkalten wieder ab in schönen goldglänzenden Krystallblättchen, die um so grösser sind, je verdünnter die Lösung und je langsamer man sie erkalten lässt. Tommasi (Journ. de Pharm. d'Anvers XXVIII, 226) hat nun gefunden, dass es von einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron im Wasser weit mehr und noch reichlicher aufgelöst wird, wenn man die Flüssigkeit mit Essigsäure ansäuert, und wenn man sie zum Sieden erhitzt, und dass auch hier der Ueberschuss beim Erkalten in schönen Krystallen wieder anschiesst. Bei einer genaueren Bestimmung fand er

1) dass 50 C.-C. von einer kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Natron in Wasser kalt 1 und in der Siedhitze 2 Grammen Jodblei auflösen, und

2) dass 20 C.-C. der kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Natron, wenn man sie mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert, 8 Grammen Jodblei = 40 Proc. in der Siedhitze aufzulösen vermag. Ein grösserer Zusatz von Essigsäure vermehrt die Löslichkeit nicht weiter.

Hierauf gründet Tommasi ein bequemes Verfahren, Jodblei schön krystallisirt darzustellen: Man löst 160 Grammen essigsaures Natron in 100 Grammen heissem Wasser auf, setzt einige Tropfen Essigsäure zu, erhitzt zum Sieden, fügt 8 Grammen Jodblei mit etwas Wasser verrieben in kleinen Portionen nach einander hinzu und lässt, wenn es sich in der Siedhitze völlig aufgelöst hat, langsam erkalten, wobei das Jodblei dann schön krystallisirt. Nach 12 Stunden setzt man ein wenig und nachher grössere Mengen von Wasser hinzu, bis sich alles noch aufgelöst gebliebene Jodblei krystallisirt ausgeschieden hat. Das krystallisirte Jodblei wird dann mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und verschlossen aufbewahrt.

Es scheint demnach, wie wenn das Jodblei in ähnlicher Art, wie bekanntlich mit anderen Jodüren, auch mit dem essigsauren Natron ein Doppelsalz erzeuge, was sich dann aber beim Erkalten wieder spaltet. Von der Löslichkeit des Jodblei's in essigsaurem Natron hat Tommasi auch noch 2 andere Anwendungen gemacht, nämlich

a) zur *Prüfung* des Jodbleis auf chromsaures Bleioxyd, womit es im Handel verfälscht vorkommen soll, und welches sich nicht in essigsaurem Natron auflöst, und

b) zu einer *Lösung* des Jodbleis für therapeutische Anwendungen, und zu welcher man 0,8 Grammen Jodblei in 15 C.-C. einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron lösen, die Lösung mit 25 C.-C. Glycerin und einige Tropfen Rosenwasser versetzen soll. Inzwischen glaubt Van Pelt (am angef. O. S. 228) nicht, dass sich diese Flüssigkeit einer besonderen medicinischen Anwendung zu erfreuen haben werde.

*Cerussa alba.* Im Jahresberichte für 1869 S. 276 ist mitgetheilt worden, wie Backer die zuweilen auftretende röthliche Farbe des *Bleiweiss* aus einer höchst geringen Menge von höchst fein darin zertheiltem metallischen Silber erklären zu müssen glaubt. Bannow & Krämer (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin V, 545—556) haben nun durch eine lange Reihe sehr sorgfältig ausgeführter Versuche die wahre Ursache der röthlichen Färbung zu ermitteln gesucht und auch in einer eigenthümlichen Verbindung von Bleisuboxyd und Bleioxyd gefunden, so dass die einfache Erklärung von Backer nicht mehr als richtig angesehen werden kann.

Um der Sache auf den Grund zu kommen, untersuchten sie zunächst etwa 100 Pfund schwere Bleiblöcke aus deutschen, englischen und belgischen Hütten auf den Gehalt an *Silber*, der sich aber nicht in gewöhnlicher Weise (Auflösen in Salpetersäure, Fällen mit Schwefelsäure und Aufsuchen in dem Filtrat) genau ermitteln liess, sondern nur durch Cupellation oder in folgender Art auf nassem Wege: das zerkleinerte Blei wurde mit einer zur Oxydation und Lösung unzureichenden Menge von Salpetersäure übergossen und damit in der Wärme bis zur völligen Sättigung und bis zu einer beginnenden, durch Erzeugung von salpetersaurem Bleioxyd bedingten gelben Färbung der Flüssigkeit behandelt. Von 200 Grammen der 8 Bleiprobe waren dann nur noch 5 bis 10 Grammen rückständig und darin mussten dann Silber und andere durch Blei reducirbare Metalle angehäuft vorhanden seyn, und es konnte daher nun durch völliges Auflösen des Rückstandes in Salpetersäure und Versetzen der Lösung mit einer Auflösung von Chlorblei der Gehalt an Silber als Chlorsilber ausgefällt erhalten und dieses auf Silber berechnet werden, mit Resultaten, die mit denen durch Cupellation wohl übereinstimmten. Sie erhielten nämlich aus den 8 Proben von dem Silber in Procenten durch

Cupellation:		Fällung:	Cupellation:		Fällung:
a)	0,00060	0,00070	e)	0,00185	0,00200
b)	0,00025	0,00030	f)	0,00025	0,00020
c)	0,00005	0,00006	g)	0,00065	0,00060
d)	0,00010	0,00010	h)	0,00025	0,00030

Dann unterwarfen die Verff. diese 8 Bleiprobe einer sorgfältigen Analyse auf noch andere darin vorkommende Metalle und

namentlich auch auf Schwefel, und zwar dadurch dass sie in einem eigends dazu construirten und alle denkbaren Fehler vermeidenden Apparate das Blei und alle seine Begleiter, also auch den Schwefel durch trocknes Chlorgas in Chlorverbindungen überführten und diese dann weiter verfolgten. Auf diese Weise haben sie aus 100 Theilen der Bleiprobe von a—h erhalten

	Silber:	Kupfer:	Cadmium:	Wismuth:	Antimon:	Eisen:	Zink:	Nickel:	Schwefel:
a)	0,00060	0,00038	—	0,00486	0,00268	0,00019	0,00027	Spur	Spur
b)	0,00027	0,00013	—	—	0,00022	0,00119	0,00005	—	—
c)	0,00005	0,00054	0,00073	—	0,00133	0,00039	0,00041	—	0,00042
d)	0,00010	0,00062	0,00147	—	0,00044	0,00035	0,00028	—	0,00191
e)	0,00200	0,00228	Spur	0,00040	0,00173	0,00035	0,00014	Spur	0,00076
f)	0,00022	0,00058	—	—	0,00040	0,00023	0,00023	—	0,00160
g)	0,00062	0,00031	0,00010	0,00010	0,00186	0,09012	0,00023	—	0,00008
h)	0,00025	0,00062	—	—	0,00132	0,00027	Spur	—	Spur

Diese 8 Bleisorten besitzen also in Betreff der fremden Bestandtheile eine solche Verschiedenheit, dass wenn die röthliche Farbe von denselben abhängt, sich wohl wenigstens eine Sorte darunter befinden dürfte, welche ein röthliches Bleiweiss liefert.

Hierauf analysirten die Verff. ein bei der Bleiweissfabrikation röthlich ausgefallenes Bleiweiss. Dasselbe hinterliess beim Auflösen in stark verdünnter kalter Salpetersäure einen schwarzen Rückstand, der besonders untersucht wurde, und da bekamen sie auf 100 Theile des Bleiweisses berechnet aus

dem Rückstande:			der Lösung:		
Silber	0,00210		Silber	0,00045	Eisen 0,00043
Blei	0,00115		Kupfer	0,00183	Nickel 0,00192
Schwefel	0,00085		Antimon	0,00029	Zink 0,00028

Procente von den dem eigentlichen Bleiweiss fremden Körpern, deren Belang kaum grösser als der in der unter e) vorhin aufgeführten Bleiprobe.

Ausser den vorhin angegebenen 8 Bleiprobeen verschafften sich die Verff. noch 6 andere Bleiprobeen, welche nur auf den Gehalt an Schwefel untersucht wurden, und von denen eine 0,0269 Schwefel enthielt, eine andere nur Spuren von Schwefel auswies und die 4 übrigen nur geringe Mengen von Schwefel enthalten konnten, weil sie bei Anwendung von 80 bis 100 Grammen nur Andeutungen von Schwefel ergaben.

Diese 14 verschiedenen Bleiprobeen wurden zu geeigneten Platten formirt und dem wohlbekannten Process der Bleiweiss-Erzeugung mit Essig unterworfen, um zu erfahren, ob überhaupt die röthliche Farbe des Bleiweisses durch die fremden Bestandtheile des Blei's, durch welche oder welchen, und insbesondere ob durch den Schwefel in demselben bedingt werde, ob verschiedene Essige dabei einen Einfluss ausüben etc. Das Specielle über die angewandten Töpfe, deren Beschickung und Behandlung in Beeten von frischer Gerberlohe möge in der Abhandlung nachgelesen werden, ich will hier nur bemerken, dass dabei auch besondere Rücksicht auf etwa aus der Beetmasse hinzukommenden Schwefelwasserstoff genommen wurde, und dass dabei folgende Resultate erzielt worden sind: 1) destillirter Holzessig eignet sich nicht gut für die

Bleiweissbildung, indem das Empyreuma darin die Oxydation des Bleis so verzögert, dass dasselbe in der Zeit noch wenig angegriffen erschien, in welcher es mit Brantweinessig völlig verwandelt war; 2) ein 8 bis 10 Procent Essigsäure enthaltender Essig eignet sich am vortheilhaftesten zur Bleiweissfabrikation; 3) der Essig, mag er Holzessig oder Brantweinessig seyn, hat an der röthlichen Färbung keinen Antheil; 4) das Bleiweiss bekommt eine grauliche Farbe, wenn Schwefelwasserstoff bei seiner Erzeugung concurrirt, und 5) können alle die in dem Blei gefundenen fremden Metalle und der Schwefel in demselben nicht als Ursache der röthlichen Färbung angesehen werden, wie solches auch schon von Hampe (Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1870 S. 195) ausführlich darzulegen gesucht worden war, indem alle von den 8 zuerst aufgeführten Bleiprobeen erzielten Bleiweissproben eine weisse oder durch Schwefelwasserstoff grauliche oder durch Kupfer grünliche, aber keine eine röthliche Färbung hatte, und nur bei der Bleiprobe f zeigten sich an den inneren Seiten der Platten eigenthümliche rothe Stellen. Diese rothen Stellen zeigten sich bei den zuletzt angegebenen 6 Bleiprobeen häufiger, so dass selbst das darüber liegende Bleiweiss eine Rosa-Färbung besass. Diese rothen Stellen liessen sich leicht von dem darunter liegenden Blei ablättern, zeigten bei der Untersuchung keinen Gehalt an Schwefel, lösten sich in Salpetersäure besonders beim Erwärmen langsam und mit Entwicklung von Kohlensäure (die von beigemischten Bleiweiss herrührt) völlig klar auf und in der Lösung konnte nur Blei erkannt werden. Salzsäure verwandelte sie ohne Entwicklung von Chlor in Chlorblei, der rothe Körper konnte demnach keine Mennige seyn. Wurde derselbe erhitzt, so kam bald ein Punkt, wo er plötzlich zu Bleioxyd verglimmte, gerade so, wie sich das nach Dulong durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd erzeugte Bleisuboxyd beim Erhitzen an der Luft verhält, der rothe Körper kann daher diesem Suboxyd nur sehr nahe stehen, und erklären Bannow & Krämer ihn für eine Verbindung von Bleioxyd und Bleisuboxyd analog der, welche wir zwischen Bleioxyd und Bleisesquioxid in Gestalt von Mennige kennen. In jener rothen Verbindung von Bleioxyd und Bleisuboxyd wäre also die zuweilen vorkommende röthliche Färbung des Bleiweiss gefunden. Ihre Entstehung ist natürlich einem mangelhaften Oxydationsprocesse des Bleis zuzuschreiben, wie er bei der Fabrikationsweise des Bleiweiss leicht erklärlich erscheint. Sie kann sich dabei selbst erzeugen und später durch weitere Oxydation wieder verschwinden, ohne dass sie nach der langen Zeit, während welcher das Blei in den Töpfen der Verwandlung überlassen wird, bemerkt wird, unter Umständen aber auch bleiben und färbend wirken, und in diesem Falle kann man den Bleiweissbildungsprocess für mangelhaft geleitet erklären.

Die Verfasser stellten dann noch speciellere Versuche mit einem fabrikmässig gewonnenen röthlichen Bleiweiss an, um zu erfahren, ob die rothe Färbung, welche erst in neuerer Zeit beob-

achtet worden ist, unter allen Umständen einem schlecht geleiteten Process zuzuschreiben sey. Dieses röthliche Bleiweiss war mehr durch seine ganze Masse gefärbt, zeigte aber doch auf dem Bruch an der dem metallischen Blei am nächsten gelegenen Schicht eine stärker gefärbte Schicht und darauf erst eine schwach rosafarbige Lage. Er besass feiner eine derbere Consistenz wie das weiss ausgefallene Bleiweiss. Nach feiner Zerreibung, Schlämmen und Erschöpfen mit Wasser wirkte das rückständige Bleiweiss auf eine Lösung von übermangansaurem Kali schwach reducirend, wodurch das Vorhandenseyn von Bleisuboxyd angedeutet erscheint. Aus diesen und einigen anderen Versuchen folgern Bannow & Krämer nun, dass das Rothfärbende dieser röthlichen Bleiweissprobe wahrscheinlich auch nur die Verbindung von Bleisuboxyd und Bleioxyd seyn dürfte und dass der Process seiner Erzeugung schlecht geleitet worden sey, womit jedoch die Behauptung des Fabrikanten im Widerspruch stehen würde, welcher das röthliche Bleiweiss immer aus einer gewissen Bleisorte, aber nicht aus anderen Bleisorten erhalten haben will, und zwar unter gleichen Bedingungen. Diesen Widerspruch hoffen die Verf. jedoch auch noch mal aufklären zu können, wenn ihnen einmal bei einem neuen Auftreten des röthlichen Bleiweisses grössere Mengen sowohl von dem dazu gedienten Blei als auch von dem daraus erhaltenen röthlichen Bleiweiss zugänglich geworden sey.

*Lithargyrum.* In der „Bunzl. Pharmaceutischen Zeitung XVIII, 338“ wird darauf aufmerksam gemacht, dass die *Bleiglätte* jetzt vielfach mit *Schwerspath* und *Mangan* (!) verfälscht vorkomme, und es soll daher sehr lange dauern, bevor eine Verseifung (doch wohl bei der Pflasterbereitung?) dieser Verbindungen, welche kaum zu entfernen seyen, eintrete, die bei wenig Wasser am leichtesten erfolge. (Eine Verseifung des Schwerspaths ist doch wohl nicht anzunehmen.)

*Emplastrum Lithargyri simplex.* In Betreff einer Beschleunigung der Bildung des *Bleiglättepflasters* hat Kostka (Archiv der Pharmacie CXIX, 119) die Bemerkung gemacht dass, wenn man die Bleiglätte und das Olivenöl schon Abends vorher mit etwas Wasser einige Male tüchtig durch einander rührt, das Kochen der Masse am anderen Morgen in anderthalb Stunden bis zum fertigen guten Pflaster vollendet werden kann, während er dazu beim sofortigen Kochen der Mischung sonst 2 bis 3 Stunden bedurfte.

*Emplastrum Lithargyri compositum.* Zur leichten und sicheren Herstellung dieses Plasters in nur einem Kessel oder Pfanne hat derselbe (am angef. O. S. 120) das Verfahren von Ditgens und Rieckher (Jahresber. für 1869 S. 202 und 203) völlig bewährt gefunden, und übergehe ich daher hier seine speciellen Angaben darüber.

**Bismuthum. Wismuth.**

*Bismuthum subnitricum.* Von diesem Präparat hat Ekin (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 381) 14 verschiedene Proben des englischen Handels untersucht und in den meisten derselben nicht allein *Chlorsilber* sondern auch *Wismuthoxydechlorid* (bis nahe zu 5 Proc.) gefunden. Aus dem letzteren folgt, dass man eine Salzsäure enthaltende Salpetersäure zum Lösen des Wismuths angewandt hatte, und das Chlorsilber folgt aus der Anwendung eines unreinen Wassers bei der Bereitung und dem wohl bekannten Gehalt an Silber in dem benutzten metallischen Wismuth (Jahresber. für 1858 S. 130). Den Gehalt an Silber in diesem Präparate hat auch schon Landerer Jahresber. für 1857 S. 113) bemerkt.

*Liquor Ferri et Bismuthi citratis* ist eine neue Arzneiform, für welche Rice (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 245) die folgende Bereitungsweise angibt:

Man verreibt 320 Grains citronensaures Wismuthoxyd (Jahresb. für 1865 S. 134) mit 4 Unzen Wasser zu einem gleichförmigen Brei, setzt unter fortwährendem Reiben allmählig Ammoniakliquor hinzu, bis sich derselbe gerade aufgelöst hat, vermeidet dabei möglichst einen Ueberschuss von dem Ammoniak, fügt nun der Lösung 320 Grains Ferro-Ammonium citricum (Jahresber. für 1867 S. 254) und noch etwas Wasser zu, filtrirt nach der Lösung dieses Salzes und wäscht dann das Filtrum mit noch so vielem Wasser nach, dass der nun fertige Liquor 1 Pinte (gemessen) beträgt.

Dieser Liquor enthält in 1 Fluid-Drachme  $2\frac{1}{2}$  Grain sowohl von citronensaurem Wismuthoxyd-Ammoniak als auch von dem Citronensauren Eisenoxyd-Ammoniak. Beide Doppelsalze stehen nicht in einem gerade aufgehenden Atomverhältniss, um annehmen zu dürfen, dass sie vielleicht ein eigenes doppeltes Doppelsalz erzeugt haben könnten, und Rice ist der Ansicht dass, wenn auch das letztere existire, die richtige Herstellung desselben in dem Liquor, welcher von amerikanischen Aerzten verordnet werde, keine besseren Wirkungen bei demselben begründen dürfte.

Zur besseren Conservirung dieses Liquors beim Aufbewahren glaubt Rice einen Zusatz von Glycerin oder Cheffywein empfehlen zu können, welchen natürlich entsprechend weniger Wasser verwandt wird, was aber noch practisch erprobt werden muss. Inzwischen kann der Liquor auch in eine feste Form gebracht werden, wenn man ihn gleich von Vornherein concentrirter herstellt, dann auf Glas- oder Porcellanflächen austreicht und darauf trocknen lässt. Man erhält dann sehr schöne goldig-braune und sich leicht ablösende Lamellen, wovon 5 Grains 1 Fluid-Drachme des Liquors entsprechen, und welche gegen Licht geschützt aufbewahrt werden müssen.



## Stannum. Zinn.

*Chloretum stannosum.* Das krystallisirte *Zinnchlorür* =  $\text{SnCl} + \text{HO}$  oder *Zinnsalz* des Handels hat Goldschmidt (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVII, 121) gewöhnlich mit 20 bis 40 Proc., meist mit 30 Procent Bittersalz verfälscht gefunden, welches dem fertigen Zinnsalz nur einfach beigemischt worden war. Die von Bolley (Jahresb. für 1857 S. 114) nachgewiesene Verfälschung mit Zinkvitriol scheint also aufgehört zu haben, um dafür nun das Bittersalz zu verwenden. In den vorhergehenden Jahresberichten habe ich bei allen Gelegenheiten, wo man das Zinnchlorür als Reagenz, namentlich auf Arsenik bei der Salzsäure, den Antimon-Präparaten etc. anwendet, immer darauf hingewiesen, dass man sich auf das käufliche Zinnsalz nicht immer verlassen könne, und dass man sich daher der Sicherheit wegen eine Lösung von Zinnchlorür selbst herstellen möge.

## Hydrargyrum. Quecksilber.

*Hydrargyrum metallicum.* Im „Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 1053“ wird nach einer authentischen Quelle die Menge von *metallischem Quecksilber* angegeben, welche in sämtlichen Minen von Californien (New Almaden, New Ydria, Redington, Guadalupe etc. etc.) in den Jahren 1869, 1870 und 1871 gewonnen worden ist, nämlich

1869	36600 Flaschen
1870	29546 „
1871	31881 „

Jede Flasche enthält  $76\frac{1}{2}$  Pfund Quecksilber, wonach die Quantität dieses so wichtigen Metalls aus dieser noch ziemlich jungen Quelle allerdings sehr erheblich ist, aber vielmehr im Abnehmen als im Zunehmen begriffen zu seyn scheint.

Kirchmann (Archiv der Pharmacie CC, 203) hat gefunden, dass sich metallisches *Quecksilber*, wenn man es mit einer Lösung von übermangansaurem Kali schüttelt, in der Kälte zu *Quecksilberoxydul* und in der Wärme zu *Quecksilberoxyd* oxydirt, welche Oxyde sich mit dem durch Reduction entstandenen Manganoxyd mischen zu einem Brei, der mit Salzsäure in beiden Fällen eine Lösung von Manganchlorür und daneben im ersteren Fall ungelöst bleibendes Quecksilberchlorür, im letzteren Falle dagegen sich ebenfalls auflösendes Quecksilberchlorid erzeugt.

*Unguentum Hydrargyri cinereum.* Ein Ungenannter (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 473) spricht sich über die von der neuen Pharmacopoea germanica aufgenommene Vorschrift zur Bereitung dieser Salbe dahin aus, dass es gut gewesen wäre, wenn man dafür die folgende gewählt hätte:

R. Hydrarg. depur. Grm. 60.

Unguenti Hydrarg. cin. quale praesto est Grm. 10.

Chloroformi Grm. 1.

Post perfect. agitationem per aliquot minut. adde

Sebi ovill. Grm. 40.

Adip. suill. Grm. 80.

antea liquefact. et semirefrigerat.

Das Extingiren soll in einigen Minuten so vollständig erfolgen, dass die Quecksilberkügelchen in dem Präparat erst bei einer 100maligen Vergrößerung unter einem Mikroskop anfangen sichtbar zu werden und in einer fast gleichen Grösse, und durch Versuche will sich der Ungenannte überzeugt haben, dass in der Salbe weder noch Chloroform vorkommt, noch Quecksilbersalze sich erzeugt haben. Ob es bei dieser raschen Bereitung überhaupt nöthig ist, noch vorräthige alte Salbe mit anzuwenden, überlässt er weiteren Versuchen.

Im Jahresberichte für 1864 S. 163 ist ferner zur rascheren Tödtung des Quecksilbers ein Verreiben desselben mit Unguentum Glycerini etc. nach Verrier angegeben worden. Brejcha (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVIII, 45) fand die Angabe, dass das Tödten damit ungleich rascher erfolge, als mit frischem Fett und selbst mit alter Salbe, völlig richtig, und glaubt er auch annehmen zu können, dass die damit hergestellte Salbe dieselbe Wirkung äussern werde, wie die nach gesetzlichen Vorschriften mit Fett bereitete Salbe, nur hält er es nicht für rathsam, sie in den Fällen anzuwenden, wo Jod mit ihr zu vermischen verordnet würde, weil das Jod auf die Stärke (offenbar auch auf das Quecksilber) wirke und die gemischte Salbe eine ganz andere Farbe bekomme, wie von ihr sonst bekannt sey (Radius hat jedoch von einer solchen Verwendung des Unguentum Glycerini, wie weiter unten bei derselben referirt werden wird, mit gewichtigen Gründen entschieden abgerathen).

L. le Beuf (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4. Ser. XIV, 422) hat gefunden, dass man das Tödten des Quecksilbers bis nahe zur Vollendung sehr rasch durch Schütteln desselben mit einer mit fettem Süssmandelöl versetzten Lösung von Benzoe in Aether bewirken kann, und glaubt daher die folgende Bereitungsweise empfehlen zu dürfen:

Man löst 20 Grammen Benzoeharz in 40 Grammen Schwefeläther auf und setzt der filtrirten Lösung 15 Grammen süßes Bittermandelöl hinzu.

Dann bringt man z. B. 1500 Grammen Quecksilber in ein starkes, 4 bis 5 Mal geräumigeres, verschliessbares Glasgefäß, setzt 75 Grammen der genannten Benzoelösung hinzu, verschliert das Gefäß und schüttelt das Quecksilber mit dieser Lösung kräftig durch einander, indem man von Zeit zu Zeit den Stöpsel einmal lüftet, um den sich dabei erzeugenden Aetherdampf entweichen zu lassen.

Wenn dann dabei das Quecksilber in eine äusserst feine Pulvermasse zertheilt erscheint, so lässt man das Gefäss einige Sekunden lang ruhen, giesst die dabei sich oben auf aussondernde Flüssigkeit (um sie nachher zum Nachspülen des Gefässes anzuwenden) ab und setzt das kräftige Schütteln noch etwas weiter fort, bis man sehr bald das Quecksilber als eine aschgraue Masse vor sich hat, deren Consistenz mit der einer Salbe zu vergleichen ist. Je vollständiger diese Zertheilung des Quecksilbers bewirkt worden, desto rascher kann man damit nun die graue Quecksilbersalbe bereiten. Daneben hat man nämlich 1380. Grammen frisches Schweineschmalz und 120 Grammen Wachs zusammengeschmolzen und erkalten gelassen, um mit der Hälfte davon jenes zertheilte Quecksilber in einem Marmormörser auf gewöhnliche Weise bis zur völligen Extinction zu verreiben und dabei mit der zu Anfang von dem Quecksilber abgegossenen Aetherflüssigkeit das in dem Gefäss hängen gebliebene Quecksilber nach- und dazu zu spülen. In Zeit von 40 bis 50 Minuten hat man dabei eine völlige Extinction erreicht, auch ist dann der Aether davon völlig verflüchtigt und vermischt man nun das Product noch gleichförmig mit der anderen Hälfte der aus Schweineschmalz und Wachs bereiteten Fettmasse, so ist die Salbe fertig.

Gegen dieses Verfahren könnte man höchstens einwenden, dass die Salbe einen geringen Gehalt von Benzoëharz beigemischt bekomme, der aber wohl nichts zu beanstanden seyn dürfte, weil die Salbe dadurch einen angenehmen Geruch erhält und, wie im Jahresbericht für 1871 S. 436 erörtert worden, nicht ranzig wird. Wo andere Verhältnisse zwischen Quecksilber und Fett vorgeschrieben, können dieselben leicht danach abgeändert werden. (Vergl. den nachher folgenden Artikel „*Hydrargyrum elainicum*“.)

*Hydrargyrum oxydatum rubrum.* Als Jehn (Archiv der Pharmac. CCL, 97) eine Salbe aus rothen *Quecksilberoxyd*, *Jodkalium*, *Schweineschmalz* und *Wasser* zu dispensiren bekommen hatte, fiel dieselbe nicht roth, sondern zu seiner Ueberraschung farblos aus, und da er noch nichts über das Verhalten des Quecksilberoxyds gegen Jodkalium gelesen hatte, so behandelte er diese beiden Körper mit Wasser und fand, dass sich das erstere vollkommen und ohne Färbung in der letzteren auflöste, in Folge dessen er sich den Reactionsprocess ganz richtig mit der Annahme erklärt, dass das Quecksilberoxyd mit einem Theil des Jodkaliums frei bleibendes Kali und Quecksilberjodid hervorbringe, welches letztere dann mit dem überschüssigen Jodkalium das bekannte in Wasser lösliche und farblose Kalium-Quecksilberjodid erzeuge.

*Unguentum Hydrargyri rubrum.* Martin (American. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 202) hat gefunden dass, wenn man 1 Theil rothes Quecksilberoxyd mit 6 Theilen Ricinusöl und 2 Theilen weissem Wachs l. a. zu einer Salbe verarbeitet, ein Product erhalten wird, welches jahrelang aufbewahrt werden kann, ohne die schön rothe Farbe zu verlieren, wie solches bekanntlich die mit Schweineschmalz bereitete Salbe sehr bald erfährt.

Um die schön orangenrothe Farbe dieser Salbe auf unbegrenzte Zeiten zu erhalten, soll man sie nach Fredigke (*The Pharmacist and chemical Record*. Chicago V, 42) mit einer  $\frac{1}{2}$  Zoll dicken Schicht von reinem Glycerin übergossen aufbewahren.

*Unguentum ophthalmicum rubrum*. Nach Ullersperger (*Leipziger Apotheker-Zeitung* VII, 132) ist ungesalzene Butter das beste Excipiens für diese Salbe. Man soll dazu die Butter in ein mit heissem reinen Wasser gefülltes Glasgefäß bringen, dann das sehr bald sich an die Oberfläche des Wassers erhebende ölige Liquidum abnehmen, 8 Theile davon mit 2 Theilen weissem Wachs vereinigen und diese Salbenmasse nun mit dem rothen Quecksilberoxyd in gewöhnlichen Verhältnissen zusammen reiben, diese Salbe aber für jede Ordination in genannter Weise frisch bereiten.

*Hydrargyrum elainicum*. Darunter ist keine bestimmte chemische Verbindung, sondern nur eine Lösung von elainsaurem Quecksilberoxyd ( $\text{HgO} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{O}_3$  ?) in ungleich vieler überschüssiger freier Elainsäure zu verstehen, bestimmt, um durch dieselbe das Unguentum Hydrargyri cinereum weit wohlfeiler, reinlicher und wirksamer zu verdrängen, wozu sie nach den Erfahrungen von Prof. Marshall auch wirklich Aussicht zu haben scheint, auf dessen Veranlassung zunächst Cloves (*Pharmac. Journ. and Transact.* 3. Ser. II, 971) die Bereitung eines solchen Präparats in die Hand nahm. Derselbe fand dann, dass sich das gewöhnliche durch Rösten von  $\text{Hg}^{\text{N}}$  dargestellte Quecksilberoxyd nur schwer und unvollkommen in der Elainsäure auflöst, dagegen sehr leicht das Oxyd, welches durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Natronlauge oder Kalilauge, Auswaschen und Trocknen erhalten wird, so dass man beliebige Mengen desselben darin auflösen vermag, namentlich wenn man es mit der Elainsäure bis auf  $+148^{\circ},8$  erhitzt, aber nicht höher, weil sonst Quecksilber reducirt wird, und verfertigen Hopkin & Williams bereits solche Lösungen im Grossen mit 5, 10 und 20 Procent Quecksilberoxyd für die Wahl zu verschiedenen Endzwecken. Die Lösung mit

a) 5 Procent Quecksilberoxyd ist klar, blassgelb, dem Olivenöl ähnlich, aber dünnflüssiger.

b) 10 Procent Quecksilberoxyd ist auch noch klar und flüssig, aber dunkel gefärbt wie Leinöl.

c) 20 Procent Quecksilberoxyd ist dunkelgelb, salbenartig, schmilzt leicht bei der Temperatur des Körpers und bildet auf der Haut eine Art durchsichtigen, farblosen und klebrigen Firnis.

Ist das Quecksilberoxyd darin wirklich, wie wahrscheinlich chemisch verbunden und ist die Verbindung nach der Formel  $\text{HgO} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{O}_3$  zusammengesetzt, so nehmen die 5 Theile Quecksilberoxyd 12,65 Theile Elainsäure auf, die 10 dagegen 25,3 etc., und man sieht daraus leicht, wie viele Elainsäure in den 3 Lösungen frei bleibt.

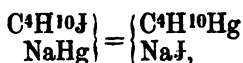
Die Lösungen dürfen nicht, wie die graue Quecksilbersalbe eingerieben werden, weil sie auf der Haut sonst Reiz und Pusteln hervorbringen, sondern sie müssen mit einem Pinsel oder Finger nur sanft aufgestrichen werden.

Bei anhaltender Entzündung der Gelenke macht Marschall auch einen Zusatz von 1 Theil Morphin auf 10 Theile der Lösungen, wozu aber kein Morphinsalz angewandt werden darf, weil nur reines zerriebenes Morphin darin aufgelöst werden kann.

*Aethylo-Hydrargyrum chloratum* können wir in der lateinischen Nomenclatur das 1858 von Buckton entdeckte

Quecksilberäthylchlorid oder *Aethylsublimat* nennen, welches nach Prümers (Virchow's Archiv Bd. LIV, Heft 1 und 2, und N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 39) als Heilmittel gegen syphilitische Uebel eine Zukunft bekommen dürfte. Dasselbe kann auf mehrfache Weise bereitet werden, am einfachsten und sichersten aber wohl dadurch, dass man nach Frankland und Duppa (Ann. der Chem. und Pharmac. CXXX, 109 und Jahresb. für 1864 S. 217) zunächst Quecksilberäthyl =  $\text{Hg} + \text{C}^4\text{H}^{10}$  darstellt und dieses sich dann mit Quecksilberchlorid =  $\text{HgCl}$  umsetzen lässt.

Das Quecksilberäthyl dazu wird erhalten, wenn man Aethyljodür mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Essigäther (welcher nur eine vermittelnde Rolle spielt und unverändert bleibt) vermischt und die Mischung mit einer zur Wegnahme des Jods genügenden Menge von Natriumamalgam schüttelnd behandelt. Nur unter der vermittelnden Mitwirkung des Essigäthers erfolgt die Einwirkung nach folgender Gleichung



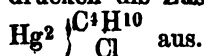
zu Quecksilberäthyl und Jodkalium, durch welches letztere das erstere, ein klares Liquidum, dick und teigartig wird. Die Operation nimmt man in einem Kolben vor, der mit einer Kühlröhre versehen, worin sich etwa weggehendes Aethyljodür condensiren und wieder zurückfließen kann, indem die Wechselwirkung mit einer erheblichen Temperatur-Erhöhung vor sich geht, welche man daher auch zweckmässig durch öfteres Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser zu mässigen sucht. Die Operation ist beendet, wenn die Temperatur der Masse von selbst sinkt, dieselbe teigig geworden ist und etwas von der klaren Flüssigkeit beim Erhitzen mit ein wenig Salpetersäure nur noch Spuren von Jod ausscheidet. Will man die Reaction so nicht bis zu Ende treiben, so kann man auch aus dem Kolben im Wasserbade den flüchtigeren Theil des Inhalts abdestilliren und denselben auf frisches Natriumamalgam wirken lassen, was selbst anzurathen ist, da in der dick und teigig gewordenen Masse die Wechselwirkung kaum ganz zu vollenden ist. Das Product in dem Kolben wird darauf mit Wasser vermischt, wodurch sich eine Lösung von Jodnatrium bildet, auf der eine ätherartige Flüssigkeit schwimmt, die man von jener abnimmt, durch Schütteln mit einer Lösung von Kali in Alkohol von

Essigäther befreit, mit Wasser wäscht durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Das so erhaltene Quecksilberäthyl ist eine farblose und fast geruchlose Flüssigkeit, welche 2,444 specif. Gewicht hat, bei  $+159^{\circ}$  siedet, in Wasser fast ganz unlöslich ist, sich auch nur wenig in Alkohol löst, aber mit Aether beliebig vermischen lässt. Sie entzündet sich leicht und verbrennt mit einer leuchtenden etwas rauchigen Flamme unter Ausstossen von Quecksilberdämpfen.

Das *Quecksilberäthylchlorid* wird dann damit auf die einfache Weise hergestellt, dass man es mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol im Ueberschuss behandelt, wodurch sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag erzeugt, der das verlangte Präparat ist. Derselbe wird dann von der Flüssigkeit befreit, in siedendem Wasser gelöst, durch kaltes Wasser daraus wieder abgeschieden, nun abfiltrirt, gut ausgewaschen und getrocknet.

Bei der Analyse ist das Quecksilberäthylchlorid nach der Formel  $C^4H^{10}Hg^2Cl$  zusammengesetzt gefunden worden, wonach man es als eine Verbindung von Quecksilberäthyl mit Quecksilberchlorid =  $C^4H^{10}Hg + HgCl$  betrachten könnte, aber Chemiker drücken die Zusammensetzung mit der rationellen Formel



Das Quecksilberäthylchlorid bildet weisse, glänzende und irisirende Blättchen, welche einen eigenthümlichen gerade nicht unangenehmen Geruch besitzen, sich in Wasser und Aether wenig, aber in siedendem Weingeist reichlich auflösen. Es sublimirt ohne Veränderung schon bei  $+40^{\circ}$  zu schönen dünnen Blättchen, ohne weiter zu schmelzen, soll aber nach Dünhaupt auf einem Wasserbade schmelzen und dann verdampfen. An der Luft erleidet es nicht leicht eine Zersetzung. Die Lösung desselben reagirt neutral, und von dem Quecksilberchlorid unterscheidet sich das neue Präparat, was hier noch Interesse haben kann, 1) durch seinen Geruch, 2) dass Zinnchlorür, Jodkalium und gewöhnliche Mineralsäuren nicht darauf reagiren, und 3) dass es durch das Eiweiss in Hühnereiern und im Blute nicht gefällt wird.

*Chloretum hydrargyrosus*. Bekanntlich hat man die durch zahlreiche Einflüsse stattfindende *Spaltung* des *Quecksilberchlorürs* zu Quecksilber und *Quecksilberchlorid* auch auf die in der Rezeptur häufig wiederkehrenden Pulvermischungen mit Quecksilberchlorür (Calomel) bezogen und daher häufig ein Vorrathighalten derselben für unzulässig erklärt, ohne dass diese Warnung überall berücksichtigt worden zu seyn scheint und ohne den Sachverhalt gebühlich chemisch zu erforschen, wozu bisher auch keine besondere Veranlassung vorlag, weil durch das Dispensiren solcher mehr oder weniger lange aufbewahrter Pulvermischungen noch keine Nachtheile bekannt geworden und Reclamationen dagegen erhoben worden sind. In richtiger Würdigung des Gegenstandes hat nun aber Vulpinus (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVIII, 19) genaue



Versuche angestellt, um sicher zu erfahren, ob das die Receptur erleichternde Vorräthighalten solcher Pulvermischungen unbedanklich gestattet werden könne und dürfe, oder strenge verboten werden müsse.

Zu diesem Endzweck bereitete er 18 Mischungen aus 1 Gramm Quecksilberchlorür mit gewöhnlich dazu verordneten Vehikeln und Zusätzen, nämlich a) mit 5 Grammen *Rohrzucker*, b) mit 5 Grammen *Milchzucker*, c) mit 5 Grammen *Rohrzucker* und 1 Gramm *Magnesia usta*, d) mit 5 Grammen *Milchzucker* und 1 Gramm *Magnesia usta*, e) mit 5 Grammen *Rohrzucker* und 1 Gramm *Magnesia carbonica*, f) mit 5 Grammen *Milchzucker* und 1 Gramm *Magnesia carbonica*, g) mit 5 Grammen *Rohrzucker* und 1 Gramm *Natron bicarbonicum*, und h) mit 5 Grammen *Milchzucker* und 1 Gramm *Natron bicarbonicum*, um dieselben dann sogleich nach der Bereitung als auch gehörig verwahrt nach 24 Stunden und nach 3 Monaten auf etwa stattgefundene Erzeugung von Quecksilberchlorid in der Weise zu prüfen, dass er sie mit reinem Aether digerirend behandelte, den wieder abfiltrirten Aether in einer Probirröhre auf klares mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser goss und die Röhre schwach bewegte. Bei dieser Prüfungsweise zeigt sich selbst die geringste und kaum  $\frac{1}{20000}$  vom Aether betragende Menge des Quecksilberchlorids völlig deutlich dadurch, dass an der Berührungsfläche zwischen beiden Flüssigkeiten eine gelbliche und bei grösserem Gehalt braune Schicht von ausgeschiedenem Schwefelquecksilber erscheint.

Die Resultate bestanden nun kurz darin, dass sich bei den ersten 6 Mischungen weder sogleich noch nach 3 Monaten eine Spur von Quecksilberchlorid-Bildung erkennen liess, dass auch bei den Mischungen g und h nach 24 Stunden noch keine Erzeugung von Quecksilberchlorid stattgefunden hatte, wohl aber nach 3 Monaten, nach welcher Zeit jedoch die Mischung h nur Spuren und die Mischung g, welche beim Befeuchten grau wurde, auch nur 0,03 Grammen von Quecksilberchlorid auswies.

Hieraus schliesst nun Vulpinus, dass das Vorräthighalten von Pulvermischungen mit Quecksilberchlorür ausschliesslich *nur dann nicht* gestattet werden dürfe, wenn die Mischung wie in g mit *Rohrzucker* und *Natron bicarbonicum* gemacht worden sey, bei den übrigen 7 Mischungen dagegen dem Vorräthighalten nichts entgegenstehe.

Dann schien es Vulpinus noch ein besonderes Interesse zu haben, durch Versuche zu ermitteln, welchen Einfluss nach dem Verschlucken der Pulvermischungen die in der Magenflüssigkeit vorhandenen Körper auf das Quecksilberchlorür in denselben ausüben könnten, und zu diesem Endzweck digerirte er alle 8 Pulvermischungen 1) mit *Wasser* bei  $+40^{\circ}$  eine Stunde lang, 2) mit sehr verdünnter *Salzsäure* 2 Stunden lang, 3) mit einer Lösung von *Pepsin* 2 Stunden lang, und 4) mit einer Lösung von *Pepsin* und *Salzsäure* gleichzeitig 2 Stunden lang, und die Resultate waren:

Bei den Versuchen nach 3 und 4 konnte bei allen 8 Mischungen keine Bildung von aufgelöstem Quecksilberchlorid constatirt werden, sondern es wird derselbe insoweit, als er sich erzeugen könnte, von dem Pepsin in eine unlösliche Verbindung eingeführt.

Dasselbe war auch mit den Mischungen a, b, e und f bei den Versuchen nach 1 und 2 der Fall.

Dagegen zeigten sich bei dem Versuch 1 mit den Mischungen c, d, g und h eine graue Färbung und eine Bildung von Quecksilberchlorid, welches von dem angewandten 1 Gramm Quecksilberchlorür bei c 0,015, bei d 0,005, bei g 0,004 und bei h 0,004 Gramm betrug, während bei dem Versuch 2 dieselben 4 Pulvermischungen nur Spuren einer Erzeugung von Quecksilberchlorid herausstellten.

Aus diesen Resultaten und denen, welche Cummings (Jahresber. für 1871 S. 267) bei ähnlichen Versuchen mit Haloidsalzen erhalten hat, folgt also, dass das Quecksilberchlorür gar nicht so sehr zu seiner Spaltung geneigt ist, wie bisher ohne factische Prüfungen aufgestellte warnende Angaben hätten vermuthen lassen können. Dass *Magnesia usta & carbonica*, sowie *Natron bicarbonicum*, wie Vulpus nachweist, auf das Quecksilberchlorür *zersetzend* einwirken würden, konnte wohl vorausgesehen werden.

*Jodetum Hydrargyrico-Morphini.* Die Vorschrift zur Bereitung dieses  $C^{34}H^{39}NO^6 + HJ + 2HgJ$  für den medicinischen Gebrauch besteht nach Hager, Réveil und Dorvault darin, dass man gleiche Theile Quecksilberjodid und jodwasserstoffsäures Morphin zusammen mit siedendem Alkohol behandelt, bis sie sich darin gelöst haben, und dann erkalten lässt, wobei sich das Doppeljodid in blassgelblich weissen krystallinischen Körnern ausscheidet.

Als nun Rippling (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1872 p. 321) auf ärztliche Anforderung in die Lage kam, das Doppelsalz zu bereiten, und dabei obige Vorschrift befolgte, fand er dieselbe nicht allein dadurch weitläufig, dass man das jodwasserstoffsäure Morphin dazu express bereiten muss, sondern er bekam auch einen erheblichen Verlust und je nach der Stärke und Quantität des angewandten Alkohols ein verschieden beschaffenes Präparat, welches bald canariengelb, ein anderes Mal blassgelb und selbst schmutzig gelb aussah. In Folge dessen suchte er ein einfacheres Verfahren zu ermitteln, welches zugleich ein constanteres Präparat liefert, und als ein solches empfiehlt er das folgende:

Man verreibt 1 Theil salzsaures Morphin mit 2 Theilen Jodkalium zu einem feinen Pulver und löst dasselbe auf einem Wasserbade in 20 Theilen Alkohol von 0,852 spec. Gewicht. Dann bringt man in die Lösung 2 Theile Quecksilberjodid, setzt das Erhitzen unter Umschütteln fort, bis sich auch dieses darin aufgelöst hat, und lässt erkalten. Das sich dabei ausscheidende Präparat wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und unter  $+100^{\circ}$  trocknet, worauf es folgende Eigenschaft besitzt:

Es ist ein blass gelblich weisses, krystallinisches Pulver, bei  $+15^{\circ}$  in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und in Terpen-  
thinöl unlöslich. 100 Theile siedendes Wasser lösen aber 1 Theil davon auf und scheiden diesen beim Erkalten in Gestalt eines blassgelben voluminösen Niederschlags unverändert wieder aus. In siedendem absoluten Alkohol ist es fast unlöslich und die Löslichkeit in Alkohol nimmt dann in dem Maasse zu, als er wasserhaltiger ist, und 100 Theile eines Alkohols von 0,852 spec. Gewicht lösen in der Siedhitze 1 Theil des Doppeljodids auf, und scheiden dasselbe beim Erkalten in harten krystallinischen Körnern wieder ab, die sich in Wasser nicht mehr so leicht lösen, wie vorher. Die Lösung des Doppeljodids in Wasser gibt mit verdünnter kalter Kalilauge einen gelben und nachher röthlichbraun werdenden Niederschlag, ohne das Quecksilber aus der Flüssigkeit völlig abzuscheiden, und beim Kochen erzeugt sich rasch gelbbraunes Oxyjodid. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Kali entwickeln sich Jod- und Quecksilberdämpfe, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, der an die sogenannten Pharaoschlangen erinnert, und mit Zurücklassung einer porösen, mit Jodkalium und kohlen-saurem Kali gemengten Kohle.

Durch starke Säuren wird es sofort und mit Entwicklung von Joddämpfen zersetzt.

Verdünnte Salzsäure löst es in der Wärme und scheidet es beim Erkalten unverändert wieder ab.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entwickelt es Joddämpfe unter Abscheidung von Quecksilberjodid.

Schwefelwasserstoff schlägt aus der Lösung in Wasser wahres Schwefelquecksilber nieder.

Im Uebrigen zeigt das Präparat die Eigenschaften von Quecksilber, Jod und Morphin.

Sollte man das Präparat nicht allein einfacher und billiger, sondern auch von constanter Zusammensetzung darstellen können, wenn man eine Lösung von salzsaurem Morphin mit der Chlorkalium enthaltenden Lösung von Kalium-Quecksilberjodid (Jahresb. für 1863 S. 135) völlig ausfällte, wie dieses Fällungsmittel leicht erhalten wird, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium versetzt, bis sich das zuerst abscheidende rothe Quecksilberjodid gerade wieder aufgelöst hat?

#### Argentum. Silber.

*Argentum purum.* Der im Jahresberichte für 1868 S. 263 mitgetheilten Methode zur Reinigung des Silbers von Kupfer hat Graeger (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVII, 35) noch ein anderes neues Verfahren hinzugefügt, welches sich darauf gründet, dass kohlensaurer Kalk aus einer gemeinschaftlichen Lösung das Kupfer zuerst, leicht und vollständig abscheidet, das Silber dagegen so schwer und langsam, um selbst eine quantitative Scheidung derselben dadurch zu bewirken. Man kann dazu eine chlorfreie Schlammkreide anwenden.

Die Lösung des kupferhaltigen Silbers wird in einer Schale oder Kolben gelinde erwärmt, und vorsichtig mit der Schlammkreide neutralisirt, nun zum Sieden erhitzt und während des Kochens mit kleinen Portionen von der Schlammkreide versetzt, bis sie völlig farblos erscheint und völlig kupferfrei ist. Um diesen Punkt zu treffen, bringt man von Zeit zu Zeit 1 Tropfen der Flüssigkeit auf weisses Löschpapier und daneben 1 Tropfen einer Lösung von Kaliumeisencyanür, so dass dann beide Tropfen sich von selbst weiter saugend mit einander in Berührung kommen und in dieser, so lange noch Kupfer vorhanden, die bekannte röthliche Färbung hervorbringen. Nach dieser Abscheidung des Kupfers wird filtrirt und der Kupferniederschlag gehörig nachgewaschen.

Das Filtrat enthält nun salpetersaures Silber und salpetersauren Kalk, und man könnte nun daraus das Silber wohl durch weiteres Kochen unter Zusatz von Schlammkreide ausfällen, aber da diese Ausfällung sehr langsam erfolgt und daher sehr langweilig ist, so schlägt man zweckmässiger daraus sogleich mit kohlen-saurem Natron ein Gemisch von kohlen-saurem Silberoxyd und kohlen-saurem Kalk nieder und wäscht dasselbe gut aus. Dann wird es gelinde bis zur Reduction des Silbers geglüht, der Kalk mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, das dabei zurückbleibende Silberpulver gut ausgewaschen, und entweder zur Bereitung von Argentum nitricum direct in Salpetersäure gelöst etc., oder beliebig mit Borax und etwas Salpeter zu einem Regulus zusammengeschmolzen.

Hat man die Ausfällung des Kupfers vorsichtig ausgeführt, so enthält der Niederschlag davon keine Spur von Silber, und hat derselbe eine ganz nette grüne Farbe, so dass man ihn zu Anstrichen benutzen kann. (Es ist klar dass, wenn doch ein wenig Silber mit ausgefällt worden seyn sollte, man dieses durch Auflösen des Niederschlags in Salzsäure, wobei es als Chlorsilber zurückbleiben würde, dem Verlorengehen leicht entziehen könnte.

*Argentum nitricum crystallisatum.* Von Schering (Archiv der Pharmacie CXCI, 125) wird eine anscheinend in Vergessenheit gerathene Erfahrung von Photographen wieder in Erinnerung gebracht, nach welcher zu photographischen Silberbädern ausschliesslich nur das *krystallisirte salpetersaure Silberoxyd* angewandt werden darf, weil der geschmolzene Höllenstein auch bei aller Vorsicht leicht und fast unvermeidlich einen geringen Gehalt an *salpetrigsauren Silberoxyd* bekommen kann, welches in dem Bade die Bildung von Schleiern (gleichmässige Ausscheidungen von Silberniederschlägen über die ganze Negativplatte) veranlasse und dieselben auch durch einen Zusatz von Salpetersäure nicht verhindert werden könnten. Diesem Uebelstande fügt Schering noch einen zweiten hinzu, nämlich dass der geschmolzene Höllenstein auch alkalisch reagire (Jahresber. für 1871 S. 271) und daher eine nicht leicht zu bewirkende vorsichtige Neutralisirung mit Salpetersäure nöthig mache. Beide Uebelstände liegen nun nach Schering bei dem krystallisirten Salz eo ipso nicht vor, weil das-



selbe absolut frei von salpetrigsaurem Silberoxyd sey, und die Spur von freier Salpetersäure, welche etwa den Krystallen anhängen könnte, wenn sie sonst rein und richtig wären, eher vorthellhaft als nachtheilig seyn würde.

#### Aurum. Gold.

*Chloretum auricum* =  $\text{AuCl}^3$ . Es ist schon lange bekannt, dass das Goldchlorid beim Erhitzen allmählig Chlor abgibt und dabei zu gelben Goldchlorür =  $\text{AuCl}$  reducirt wird, zu welcher Verwandlung aber verschiedene Temperaturen angegeben werden, von Berzelins + 180°, von Otto, Musprat etc. nur + 150°, und hat daher Leuchs (Journ. für pract. Chem. N. F. VI, 150), welcher grössere Mengen von Goldchlorür darzustellen hatte, die richtige Temperatur ermittelt und festgestellt.

Derselbe fand dass, wenn man das Goldchlorid unter Umrühren in einer offenen Porcellanschale nur auf + 150° erhitzt, das Chlor sehr langsam daraus weggeht, und dabei selbst nach mehreren Tagen nur ein schmutzig grünlicher, aber nie ein gelber Körper erhalten wird, und dass die Entwicklung von Chlor schliesslich erst dann aufhört, wenn man metallisches Gold vor sich hat.

Wird dagegen das Goldchlorid sogleich in einer Schale auf + 180 bis 200° erhitzt und durch Umrühren möglichst gleichförmig gemischt erhalten, so erfolgt eine so rasche Abgabe von Chlor, dass man das gelbe Chlorür in wenig Stunden fertig vor sich hat; das Chlorid schmilzt dann und färbt sich während der Abgabe des Chlors zuerst braunroth, darauf schmutzig braun, nun gelbbraun und, indem es trocken wird, grünlich und schliesslich rein gelb. Zur Beschleunigung kann man das Chlorid anfangs aber nur bis zur grünlichen Farbe bis zu + 230 und selbst + 300° erhitzen, aber dann sogleich auf + 200 bis 180° abkühlen lassen.

Das reine Chlorür wird durch ganz kaltes Wasser nicht verändert, lässt man es aber länger darüber stehen, so setzen sich davon alle mal 3 Atome um in 2 Aequivalente metallisches Gold und in 1 Atom sich auflösendes Goldchlorid, und findet diese Umsetzung mit heissem Wasser sehr rasch statt.

Die erwähnte grünliche Farbe rührt von einem Gehalt an noch unveränderten Goldchlorid her, denn ein so gefärbtes Product, mag es bei + 150° hergestellt oder bei + 200° noch unvollendet seyn, tritt an kaltes Wasser sofort Goldchlorid mit gelber Färbung ab. Das bei + 150° bereitete grünliche Präparat enthält ausser Goldchlorid immer auch schon metallisches Gold, das bei + 180° bis + 200° erzielte gelbe Product enthält dagegen immer nur sehr wenig metallisches Gold aber kein Goldchlorid.

Die Ursache, warum bei + 150° stets nur ein Chlorid und nach längerem Erhitzen auch metallisches Gold enthaltendes Chlorür erzeugt wird, sucht Leuchs aus der Feuchtigkeit der Luft zu erklären, welche bei dem nöthigen anhaltenden Erhitzen von dem Chlorid absorbirt wird; sie zersetzt dann das bereits erzeugte

Goldchlorür in metallisches Gold und Goldchlorid und letzteres wird von Neuem zersetzt, daher die andauernde grünliche Färbung und die fortwährende Entwicklung von Chlor, und daher die schliessliche vollständige Reduction zu metallischem Gold.

Die älteren Chemiker haben hierbei also genauer beobachtet und mitgetheilt, wie die neuern.

## C. Pharmacie organischer Körper.

### 1. Organische Säuren.

*Acidum aceticum.* Eine von A. B.... (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 396) eingekaufte *Essigsäure* enthielt keine Salzsäure, aber ziemlich viel Schwefelsäure. Sie besass 1,085 specif. Gewicht und wies mit Normal-Natron titirt nur 24 Proc. Essigsäure =  $\text{HO} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$  aus. Das höhere specifische Gewicht, als selbst die Essigsäure mit 23 Proc. Wasser erreichen kann = 1,079 ( $\text{HO} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$  hat bekanntlich nur 1,058 spec. Gewicht), zusammen mit dem geringen Gehalt an Essigsäure konnten demnach nur den Verdacht einer Verfälschung erregen, und bei einer genaueren Prüfung wurden darin auch 8,86 Procent eines farblosen Traubenzuckers in wasserfreiem Zustande =  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$  berechnet gefunden, der mithin sogleich alles Räthselhafte aufklärte. Eine Prüfung der Essigsäure muss sich also immer weiter erstrecken als auf die Ermittlung des specif. Gewichts, der Schwefelsäure und Salzsäure.

*Acetum crudum.* Bekanntlich wird dem *rohen Essig* zur Verstärkung nicht selten Schwefelsäure zugesetzt, die man nicht durch Chlorbarium constatiren kann, weil auch erlaubte Materialien für die Bereitung des Essigs mehr oder weniger Schwefelsäure enthalten, aber nur in Gestalt von schwefelsauren Salzen, so dass hier nur eine Reaction die Verfälschung auszuweisen vermag, welche bloss die *freie* Schwefelsäure constatirt. Den mehreren bekannten Ermittlungs-Methoden dazu hat jetzt King (Americ. Journal of Pharmacy 4. Ser. II, 159) noch die folgende angereicht:

Man verdunstet den Essig in einem geeigneten Gefäss auf einem Wasserbade bis zu  $\frac{1}{16}$  seines Gewichts (z. B. 1 Unze bis zu  $\frac{1}{2}$  Drachme) und behandelt den erkalteten Rückstand mit der 8fachen Gewichtsmenge eines starken Alkohols. Der dann nach einigen Stunden wieder abfiltrirte Alkohol enthält nun nicht die etwa vorhandenen schwefelsauren Salze, sondern nur die etwa zugesetzte *freie* Schwefelsäure, so dass sich dieselbe, wenn man mit Wasser verdünnt, den Alkohol wegdestillirt, die rückständige Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbarium versetzt, durch einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt sicher herstellt.



Diese Prüfungsmethode war dann bald von van der Weyde (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 475) in einer beleidigenden Weise kritisirt und verworfen worden, wurde aber gleich darauf von Sayre, Schleicher und Wilder für die beste bis jetzt bekannte erklärt. Dieselben machen jedoch darauf aufmerksam, dass bei dem Verdunsten des Schwefelsäure enthaltenden Alkohols sich Schwefelweinsäure erzeugen könne, welche durch Chlorbarium nicht gefällt werde, fügen aber hinzu, dass unter den vorliegenden Umständen gewiss nicht alle Schwefelsäure in Schwefelweinsäure verwandelt werden könne, so dass man doch immer eine Reaction auf durch den Alkohol ausgezogene freie Schwefelsäure erhalten müsse.

Die Prüfungsweise von King ist übrigens auch schon von Chevallier (Jahresb. für 1849 S. 129) angegeben und seitdem mehrseitig gut befunden worden.

*Essigsäure-Gährung.* Ueber die Erzeugung der Essigsäure aus Weingeist hat Sommer (Archiv der Pharmacie CXIX, 46) seine vieljährigen Erfahrungen mitgetheilt, welche wohl nicht unterschätzt werden dürfen, indem er oft wiederholt Gelegenheit hatte, nicht allein grosse Schnellessigfabriken neu einzurichten sondern auch vorhandene aufzubessern, und dabei mehrseitig empfohlene Verbesserungen auf ihre mehr oder weniger vortheilhaften aber auch völlig fehlschlagenden Leistungen practisch zu prüfen. Die practische Seite seiner Abhandlung darüber wird sicher jedem Essigfabrikanten grosse Dienste leisten, aber dazu muss derselbe sie in ihrem ganzen Umfange studirend lesen, und will ich daher hier nur das Wesentliche aus der theoretischen Seite derselben hervorheben.

Sommer stellt keineswegs in Abrede, dass die Essigbildung ein rein chemischer Oxydationsprocess des Weingeists zu Aldehyd und Essigsäure mit freiem Sauerstoff sey, der durch einen noch völlig unerklärten Einfluss eines mit dem Weingeist und Sauerstoff in Berührung sich befindenden Körpers, als Essigmutter (*Mycoderma Aceti*), Platinmohr, Hobelspäne, Holzkohle etc. bedingt werde, wie jüngst auch Liebig (Jahresb. für 1870 S. 397) wieder bestimmt ausgesprochen hat. Wenn es nun auch dadurch als factisch erwiesen angesehen werden kann und muss, dass der Einfluss der Essigmutter nicht auf einem physiologischen Vorgange beruhe oder nothwendig durch das Leben derselben bedingt werde, so glaubt Sommer doch entschieden behaupten zu dürfen, dass ihr Einfluss nicht allein weit kräftiger sey, wie der von Platinmohr, Hobelspänen etc., sondern dass auch ohne Essigmutter in den Essigständern eine *dauernde* Essigbildung nicht erreicht werden könne, weil, wenn man sie ausschliesse und nur den Einfluss von Platinschwarz oder Hobelspäne oder Kohle einführe, die Essigbildung allerdings wohl eintrete, dann aber allmählig schwächer werde und über kurz oder lang ganz einschlafe, und weil dieselbe wieder kräftig und dauernd auftrete, wenn Essigmutter zur Mitwirkung hinzukomme. Den Verlust der Wirksamkeit des Platin-

mohrs ist Sommer geneigt, der Erzeugung von Oxydationsproducten zuzuschreiben, die denselben überziehen, wie solches bei den Zündmaschinen von Döbereiner bekannt, macht aber diese Ansicht noch von Ergebnissen specieller Versuche abhängig (was aber die Bedeutung der Hobelspäne und Kohle anbetrifft, so hat man diesen Substanzen meines Wissens nur eine mechanische und zwar darin bestehende Rolle zugeschrieben, dass sich der verdünnte Weingeist auf ihrer Oberfläche dünn ausbreiten und dem darauf oxydierend wirkenden Sauerstoff mehr Berührungspunkte gewähren kann, den eigentlich activen Einfluss aber nur der *Essigsäure* zuerkennt, womit man jene Substanzen vorher imprägnirt).

Die hiernach zu einem dauernden Betriebe der Essigbildung in den, am zweckmässigsten mit durch Essig getränkten Hobelspänen sorgfältig beschickten Essigständern durchaus nothwendige Essigmutter erzielt man am besten durch einen angemessenen Zusatz von Bier oder Weinmost zu dem verdünnten Weingeist. Dieser Zusatz muss um so weniger betragen, je schwächer der Essig werden soll, weil sonst durch die zu sehr wuchernde Essigmutter leicht Stockungen in dem Processe eintreten, während die Erzeugung derselben in demselben Grade mässiger erfolgt, wie der Weingeist stärker angewandt und daher auch ein stärkerer Essig erzeugt wird, ja selbst ganz unterdrückt werden kann, wenn man den Weingeist so stark anwendet, dass der Essig über 9 Procent Essigsäure bekommen müsste, weil schon in einem Essig mit 10 Procent Säure nicht allein keine wirksame Essigmutter entsteht, sondern auch eine wirksame Essigmutter abstirbt und unwirksam wird. Unter allen Umständen kann man daher nur einen Essig hervorbringen, der höchstens 9 Proc. Essigsäure enthält.

*Acetum pyrolignosum.* Bei der Fabrikation des *Holzeßigs* ist ein interessanter organischer Körper bemerkt und dieser von Liebermann (Berichte der deutsch. chem. Gesells. zu Berlin V, 746) chemisch untersucht worden.

Der Hergang bei dieser Fabrikation besteht nämlich darin, dass man den rohen *Holzeßig* mit Kalk sättigt, den Methyl-Alkohol abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit zur Trockne bringt, den erhaltenen rohen holzeßigsäuren Kalk mit Salzsäure versetzt und die dadurch freigemachte Essigsäure abdestillirt. Lässt man diese nun unreine Essigsäure mit Kalibichromat versetzt kalt stehen, so erscheinen an ihrer Oberfläche bald blaue Häute, die sich dann allmähig vermehren und schliesslich einen violetten Bodensatz bilden. Dieser Absatz, von dem Liebermann aus der Holzeßigfabrik von Lettenmayer in Königsbrunn eine grössere Menge bekam, ist nun der neue Körper, welchen Liebermann

*Cöculignon* nennt, im nicht völligen reinen Zustande, der aber durch Schlämmen weiter gereinigt werden kann.

Unter einem Mikroskop zeigt dasselbe sich in kleinen Nadeln krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe auf, ohne es unverändert daraus wieder abscheiden zu können. Mit Kalilauge gibt es beim Erwärmen eine grüne Lösung welche rasch

in Gelb übergeht; wird diese Lösung dann verdunstet und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt, so erzeugt sich eine braune Masse, welche sich in Wasser mit intensiv violetter, den Auszügen des Blauholzes mit alkalischen Laugen ähnlicher, aber sehr unbeständiger Farbe auf. Es löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht auf, kann unzersetzt weder sublimirt noch auch destillirt werden, lässt beim Verbrennen noch Asche zurück, und fand Liebermann nur in dem Phenol ein Mittel, um es völlig rein herzustellen. Das Phenol löst es nämlich mit rother Farbe auf und die filtrirte Lösung gibt mit Alkohol oder Aether einen dunkel stahlblauen und aus hübschen feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der nach dem Auswaschen vollkommen reines Cörolignon ist, welches bei der Elementaranalyse nach der Formel  $C_{30}H_{28}O_{12}$  zusammengesetzt gefunden wurde.

Das Cörolignon ist eben so beständig wie fast ganz unlöslich und kein Farbstoff. Mit wasserfreier Essigsäure gibt es ein farbloses krystallisirtes Product, und durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf  $+160^{\circ}$  erzeugt sich derselbe Farbstoff wie vorhin durch Kali, der sich in Aether fast farblos auflöst, der daraus beim Verdunsten zurückbleibt und alkalische Flüssigkeiten prachtvoll aber unbeständig blau färbt.

Wegen der angeführten Eigenschaften kann das Cörolignon unmöglich in dem abdestillirten Essig schon fertig gebildet seyn, sondern es muss sich aus irgend einem anderen flüchtigen Körper durch das Kalibichromat erst erzeugt haben, und Liebermann fand auch, dass jeder rohe Holzeisig mit Kalibichromat einen reichlichen braunen Niederschlag gibt, woraus er nach dem Auskochen mit Alkohol und Eisessig durch Phenol das Cörolignon ausgezogen bekam. Aus diesem Grunde ist der neue Körper bisher von Holzeisigfabrikanten übersehen worden, wenn sie in etwas anderer Art operirten, weil er sich bei derselben durch andere Körper verdeckt abschied. Wegen der Menge des sich abscheidenden Cörolignons kann aber auch der dasselbe erzeugende Körper im rohen Holzeisig nicht in geringer Menge enthalten seyn. In dem Holzeisig von Buchen- und Birkenholz ist er vorhanden, ob in dem von anderen Hölzern, bleibt noch zu bestimmen übrig.

Um nun den Körper zu erkennen, welcher in Holzeisig enthalten ist und woraus sich das Cörolignon durch Oxydation mit Kalibichromat erzeugt, suchte Liebermann dasselbe durch Reduction wieder in den ursprünglichen Körper zurückzuführen, und er glaubt diesen in einem dabei erhaltenen Körper erkannt zu haben, welchen er

*Hydrocörolignon* nennt und nach der Formel  $C_{30}H_{32}O_{12}$  zusammengesetzt fand, wodurch sich derselbe also nur um  $H^4$  von dem Cörolignon unterscheidet, welche  $H^4$  mithin durch Oxydation daraus weggenommen und durch Reduction wieder eingesetzt werden können.

Kocht man z. B. das Hydrocörolignon mit Zinn und Salzsäure, so erzeugt sich sehr bald eine farblose Lösung, welche durch Eisenchlorid sofort dunkelbraunroth wird und dann regenerirtes Cörolignon in schönen violetten und seideglänzenden Krystallen absetzt.

Die Reduction kann ferner geschehen: 1) durch *Natrium-Amalgam*; 2) durch *schweflige Säure*, welche das Hydrocörolignon in schönen Krystallen liefert, und 3) durch gelb gewordenes *Schwefelammonium*, welches augenblicklich und mit Wärmeentwicklung darauf reducirend einwirkt, und wird die dabei entstehende Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen, so hat man das Hydrocörolignon vor sich und kann dasselbe mit Alkohol krystallisiren.

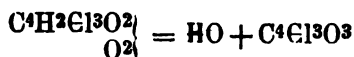
Das Hydrocörolignon bildet farblose (prismatische?) Krystalle, löst sich in Alkohol und Essigsäure, aber nur wenig in Wasser. Es schmilzt bei  $+190^{\circ}$ , destillirt dann fast ganz unzersetzt über, und erstarrt dann wieder krystallinisch. Mit Essigsäuredämpfen destillirt es, obwohl nur wenig über. Alle Oxydationsmittel, wie Kalibichromat, Eisenchlorid, Salpetersäure, Salze von Kupfer und Silber, Chlor- und Bromwasser verwandeln es sofort in Cörolignon. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangenrother Farbe auf, die beim Erwärmen in Fuchsinroth übergeht. In ähnlicher Weise, wie Indigweiss in der Küpe, kann es aber nicht zum Färben verwandt werden.

Bei dem fabrikmässigen Abdestilliren des Holzessigs nach der Zersetzung des essigsauren Kalks mit Salzsäure geht von diesem Hydrocörolignon verhältnissmässig nur wenig über, und man würde daher in Holzessigfabriken sehr leicht grosse Mengen davon oder von dem daraus durch Oxydation erzeugten Cörolignon gewinnen können, wenn es irgend eine wissenschaftliche oder technische Bedeutung herausstellen sollte. In chemischer Beziehung schliesst sich das Cörolignon dem Chinon und das Hydrocörolignon dem Hydrochinon an.

Das Hydrocörolignon scheint Liebermann ein weniger entferntes Zersetzungsproduct der Holzfaser oder der diese inkrustirenden Substanz zu seyn (vielleicht wohl der Glycolignose oder Glycodrupose — Jahresb. für 1867 S. 10 etc.).

*Acidum trichloraceticum*. Die über die beste Bereitung der als Aetzmittel sehr brauchbar befundenen und daher anscheinend unter den Heilmitteln einen dauernden Platz einnehmenden *Trichloressigsäure* =  $\text{HO} + \text{C}^1\text{Cl}^3\text{O}^3$  von dem Schweiz. Apothekerverein (Jahresb. für 1868 S. 266) aufgestellte Preisaufgabe scheint unerledigt geblieben zu seyn, aber dafür hat nun Clermont (Annal. der Chem. und. Pharmacie CLXI, 127) die schon 1845 von Kolbe (das. LIV, 182) angegebene Darstellung derselben so abgeändert und verbessert, dass man die Säure bei dem gegenwärtigen Preise des Chloralhydrats wohl auf keinem anderen Wege billiger und einfacher darzustellen im Stande seyn dürfte. Das Verfahren beruht bekanntlich ganz einfach auf der Oxydation des Chlorals =  $\text{C}^1\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}^2$  durch 2 Atome Sauerstoff nach





zu Trichloressigsäure ohne anderweitige Producte, entweder mittelst rauchender Salpetersäure oder chloresurem Kali und Salzsäure. Inzwischen fand schon Kolbe, dass die Herstellung des reinen flüssigen Chlorals und dessen heftige Oxydation mit der rauchenden Salpetersäure manche Weitläufigkeiten und Schwierigkeiten darbieten, so dass er die Bereitung der festen und unlöslichen Modification des Chlorals und dessen Oxydation mit Salpetersäure (weil chloresures Kali und Salzsäure nicht darauf wirken) anempfahl, und zeigt nun Clermont, dass auch das gegenwärtig eben so billig wie massenhaft genug zu Gebote stehende Chloralhydrat  $= \text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}_2 + 2\text{HO}$  einfach und vortheilhaft dazu verwandt werden kann, wenn man damit in folgender Art operirt:

Man übergiesst das Chloralhydrat mit seiner 3fachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure, digerirt es damit eine Zeitlang und überlässt die Mischung dem Einfluss der Sonne, bis die unter demselben eintretende Entwicklung von Untersalpetersäure aufgehört hat, worauf 3 bis 4 Tage hingehen. Dann unterwirft man die Flüssigkeit aus einer Retorte mit eingesetztem Thermometer der Destillation; die Temperatur steigt dann bald auf  $+123^\circ$ , bei welcher  $\text{NO}^5 + 4\text{HO}$  davon abdestillirt, bis sich dieselbe darauf erhöht und allmähig auf  $+195^\circ$  steigt, bis zu welchem Punkt noch immer Salpetersäure überdestillirt, die aber auch schon etwas, jedoch nicht viel Trichloressigsäure mitführt. Der Rückstand ist dann die Trichloressigsäure, welche nun constant bei  $+195^\circ$  und bis auf den letzten Tropfen überdestillirt und in einer reinen und trocknen Vorlage für sich aufgefangen wird. Dieselbe erscheint als eine klare und farblose Flüssigkeit, welche bei  $+44,8$  krystallisirt erstarrt, und einmal erstarrt erst bei  $+52,3$  wieder schmilzt.

Die Bildung der Trichloressigsäure aus dem Chloralhydrat erfolgt eben so, wie vorhin für das reine Chloral angegeben worden ist, nur dass bei dem Hydrat die beiden Atome Wasser abgeschieden werden.

Clermont bekam aus 480 Grammen Chloralhydrat auf diese Weise 300 Grammen Trichloressigsäure, während sie zufolge einer theoretischen Berechnung 451 Grammen hätten liefern sollen. Ohne allen Verlust verläuft also diese Bereitung nicht, aber vielleicht lässt sich aus der abdestillirten Salpetersäure noch ein Theil in practischer Weise gewinnen, wiewohl es doch scheinen will, als wenn ein nicht unbedeutender Theil der Trichloressigsäure in weitere Oxydationsproducte verwandelt werde.

Wallach (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 256) hat gefunden, dass sich die Trichloressigsäure auch erzeugt, wenn man Chloral mit salpetriger Säure bis zur grünen Färbung sättigt und die grüne Flüssigkeit dann in einer verschlossenen Röhre 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Die salpetrige Säure wird dabei ganz zu Stickgas reducirt, welches in der

Röhre einen starken Druck ausübt und beim Oeffnen derselben entweicht (man wird also wohl, um ein Zerplatzen der Röhre zu verhindern, nur kleine Mengen jedesmal anwenden dürfen und stärkere Hitze vermeiden müssen). War die Menge der salpetrigen Säure ausreichend, so erstarrt das Liquidum schon nach dem Oeffnen der Röhre beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Trichloressigsäure, sonst erst nach dem Austreiben des noch gelösten Gases bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit durch Erhitzen. Hängt der krystallisirten Säure noch etwas Feuchtigkeit an, so muss diese sofort durch Pressen zwischen Löschpapier entfernt und dieselbe dann wegen ihrer Zerfliesslichkeit sogleich in völlig schliessende Gläser gebracht werden.

Diese Bereitungsweise zieht Wallach der etwas weitläufigeren von Clermont in allen den Fällen vor, wo man rasch kleine Mengen der Säure bereiten will.

*Acidum benzoicum.* In dem sogenannten Gaswasser der Fabriken von Leuchtgas aus Steinkohlen hat Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 85) eine wie es scheint practisch werthbare Menge von *Benzoesäure* gefunden, und zwar in der Art, dass er das Gaswasser mit Gyps behandelte, den erzeugten kohlen-sauren Kalk abfiltrirte, das Filtrat zur Trockne verdunstete und den Rückstand vorsichtig der Sublimation unterwarf, bei der sich die Masse zuerst rosenroth und dann purpurroth färbte, während die *Benzoesäure* daraus entwich und condensirt aufgefangen werden konnte. Der Rückstand ist dann ein Gemenge von Gyps, schwefelsaurem Ammoniak und Salmiak, welcher letztere in Gestalt von feinen Nadeln oben auf lagert.

Nach einer von Beilstein & Kuhlberg (Zeitschrift für Chemie N. F. VIII, 487) ermittelten Methode zur Reinigung der Zim-metsäure von Harz und *Benzoesäure* will es ferner scheinen, wie wenn man auch umgekehrt die *Benzoesäure* ganz einfach durch eine fractionirte Destillation von Zimmetsäure befreien könnte, was für die practische Pharmacie eine Bedeutung haben würde, wenn man einmal aus der Benzoe (Jahresb. für 1861 S. 33) eine Zimmetsäure enthaltende *Benzoesäure* erhalten hätte.

B. & K. übergiessen die Harz- und *Benzoesäure*-haltige Zim-metsäure mit Wasser, setzen kohlen-saures Ammoniak in Stücken hinzu, rühren oder schütteln damit kräftig durcheinander, lassen dann ruhig klären und trennen die entstandene Lösung von dem ungelösten Rückstande. Dieser Rückstand ist nun die Hauptmasse des Harzes, woraus man durch Sodalösung noch etwas Zimmet-säure ausziehen kann. Aus der Lösung in dem kohlen-sauren Am-moniak fallen sie dann die beiden Säuren und unterwerfen dieselben nach dem Trocknen der Destillation: bis zu  $+280$  geht die bei  $+246^{\circ}$  siedende *Benzoesäure* über und von  $+280$  bis  $+290^{\circ}$  folgt die bei  $+290^{\circ}$  siedende Zimmetsäure, welche mithin, sobald das Thermometer in der in der Retorte schmelzenden und destil- liren Säure auf  $+280^{\circ}$  gestiegen, besonders aufgefangen wird.



Hat man daher eine Zimmetsäure-haltige Benzoesäure, so dürfte man diese von jener bis zu der genannten Temperatur von  $+280^{\circ}$  auch wohl abdestilliren und dadurch pharmaceutisch brauchbar machen können, was versucht zu werden verdient. Vielleicht folgt aber der Benzoesäure ein wenig Zimmetsäure, so dass die Destillation noch ein oder zwei Mal wiederholt werden müsste, jedes Mal mit Zurücklassung einer kleinen Menge von der Säure.

Zu einem solchen Resultat scheint auch Curtis (American Journal of Pharmacy 4. Ser. II, 485) wirklich gekommen zu seyn. Derselbe untersuchte 8 Sorten der Benzoe des amerikanischen Handels und fand, dass viele davon Zimmetsäure enthielten, und er gibt dann als Resultate noch Folgendes an:

a. Man kann die Benzoesäure rein und frei von Zimmetsäure erhalten, wenn man die Benzoe mit der doppelten Menge von Kalk und der 40fachen Menge Wasser auskocht und das Filtrat nach dem Erkalten mit starker Salzsäure versetzt, wobei die Zimmetsäure niederfällt (frei von Benzoesäure aber doch wohl nur dann, wenn die Benzoe entweder gar keine oder nur so wenig Benzoesäure enthält, dass sie in der Flüssigkeit eo ipso aufgelöst bleiben musste. Die Zimmetsäure ist allerdings ungleich schwerer in Wasser löslich, als die Benzoesäure, so dass man sie vielleicht durch Krystallisation scheiden könnte, was wohl geprüft zu werden verdient.

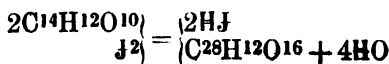
b. Die beste Bereitungsweise der Benzoesäure ist die durch Sublimation, und ist die auf diese Weise gewonnene Benzoesäure fast frei von Zimmetsäure (aber doch wohl nur dann, wenn die Benzoe nur wenig Zimmetsäure enthielt, und wenn man die Sublimationshitze nach Beilstein & Kuhlberg nicht über  $+280^{\circ}$  hinaus erhöht.

*Acidum tartaricum.* In den Jahresberichten für 1849 S. 132; für 1851 S. 118 ist mitgetheilt worden, wie die Weinsäure durch eine vorsichtige Erhitzung auf  $+130^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  in 5 verschiedene Formen (Metaweinsäure, Isoweinsäure, Isotartridsäure, Tartridsäure und Tartrinsäure) übergeht und aus allen derselben bei der Berührung mit Wasser in die ursprüngliche wieder zurückkehrt, ferner im Jahresberichte für 1854 S. 126, dass sie durch eine vorsichtig geleitete höhere Temperatur von  $+250^{\circ}$  bis höchstens  $+300^{\circ}$  ohne Verkohlung und als Resultat zweier unvermeidlich neben einander verlaufender Processe unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserdampf in Essigsäure Brenztraubensäure und letztere weiter in Brenzweinsäure übergeht, und endlich in den Jahresberichten für 1849 S. 134, für 1853 S. 105 und für 1854 S. 127, dass von der Weinsäure 2 isomerische Modificationen (Rechtsweinsäure und Linksweinsäure) existiren, wovon die Rechtsweinsäure die gewöhnliche Weinsäure ist, und dass beide Modificationen eine optisch inactive Combination erzeugen können, welche die sogenannte Traubensäure betrifft und welche Pasteur dann künstlich aus der Rechtsweinsäure durch Erhitzen ihres Salzes von Cinchonin auf  $+170^{\circ}$  hervorbrachte.

Nun hatte bereits Biot nachgewiesen, dass die Rechtsweinsäure ihr Vermögen, die Polarisations-Ebene des Lichts nach Rechts zu drehen, in dem Maasse allmählig und zuletzt ganz verliert, als man die Temperatur erhöht und fortsetzt, jedoch nur vorübergehend. Inzwischen hat jetzt Jungfleisch (Journ. de Pharmac. et de Ch. XVI, 250) gezeigt, dass sich die Rechtsweinsäure zur Hälfte in Linksweinsäure verändert und diese mit der anderen Hälfte wahre Traubensäure hervorbringt, wenn man z. B. 30 Grammen der freien Rechtsweinsäure mit 3 bis 4 Grammen Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre in einem Oelbade 30 Stunden lang bei + 175 erhitzt. Es hat sich dann ein syropförmiges Liquidum, eine geringe Menge einer schwarzen unlöslichen Substanz und viel Gas erzeugt, so dass, wenn man die Röhre erkalten lässt und öffnet, das letztere daraus hervorströmt und aus dem Liquidum die Traubensäure auskrystallisirt, während die Mutterlauge noch unveränderte Rechtsweinsäure enthält, die dann aber auch noch durch eine weitere gleiche Behandlung in Traubensäure verwandelt werden kann. Auf diese Weise konnte Jungfleisch sich sehr rasch bis zu 300 Grammen Traubensäure herstellen, und ist es also nicht mehr nöthig, die Rechtsweinsäure dazu mit Cinchonin zu verbinden. — Der schwarze ausgeschiedene Körper und die Erzeugung von Gas weisen übrigens aus, dass dabei ein kleiner Theil der Rechtsweinsäure auch noch in anderer Weise zerstört wird und verloren geht.

*Acidum gallotannicum.* Dass die Gallusgerbsäure =  $C^{28}H^{20}O^{18}$  durch Jod zersetzt wird, ist schon lange bekannt, aber nicht, worin sich beide Körper verwandeln. Die Reaction und ihre Producte sind nun von Griessmayer (Annal. der Chem. und Pharmacie CLX, 50) studirt und im Wesentlichen auch aufgeklärt worden. Derselbe übergoss 60 Grammen Gerbsäure und 60 Grammen Jod mit 800 Grammen Wasser, und liess die Mischung bei + 92° eine längere Zeit unter öfterem Durchschütteln im Wasserbade digeriren. Nach einigen Tagen hatten sich dann beide Körper zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst, aus der sich nun während der Nacht reichlich Gallussäure in Gestalt eines voluminösen Niederschlags absetzte, der sich bei neuer Digestion im Wasserbade wieder auflöste, worauf nun aber nach 4 bis 6 Tagen ein dunkel schwarzer und krystallinischer Niederschlag erschien, der sich beim Erwärmen nicht wieder auflöste. Wurde dieser schwarze Körper mit verdünntem Ammoniakliquor digerirt und mit Wasser ausgewaschen, so nahm er eine gelbe Farbe an und gab sich, als er nochmals in Natronlauge aufgelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und ausgewaschen worden war, als *Ellagsäure* =  $C^{28}H^{12}O^{16} + 4HO$  zu erkennen.

Die Reaction besteht also einfach darin, dass das Jod die Gallusgerbsäure in Gallussäure umsetzt, und dass es dann nach der Gleichung



mit 2 Atomen Gallussäure die Ellagsäure und daneben 2 Atome freier Jodwasserstoffsäure hervorbringt, und dass dieser letztere Process wirklich vor sich geht, zeigte sich bei einem Nebenversuch mit fertig gebildeter Gallussäure und Jod, welche Ellagsäure und Jodwasserstoffsäure, aber nichts anderes erzeugten.

Die vorhergehende einfache Verwandlung der Gallusgerbsäure in Gallussäure bedarf nach der von Schiff erwiesenen und im vorigen Jahresberichte S. 279 mitgetheilten Erklärung keines Commentars mehr, aber Griessmayer konnte bei seiner Untersuchung noch keine Anwendung davon machen, und in Folge der früheren Ansicht, dass die Gallusgerbsäure ein Glucosid sey, suchte er in der von dem schwarzen krystallinischen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Zucker und fand denselben auch mit der Fehling'schen Kupferlösung. Die Abscheidung von Kupferoxydul aus derselben muss daher entweder von der Gallussäure oder wahrscheinlicher von dem Zucker bewirkt worden seyn, welchen die gewöhnlich dargestellte Gallusgerbsäure immer enthält (Jahresb. für 1867 S. 274).

In einer *Gallusgerbsäure*, welche eine weissgelbliche Farbe hatte und mit reinem Wasser eine klare gelbliche Lösung gab, hat Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 153) wegen ihrer Eigenschaften wohl wider Erwarten einen geringen Gehalt an Eisen gefunden, worauf er zur Aufnahme derselben in die Officin aufmerksam machen zu müssen glaubt. Von dieser Gerbsäure war eine Lösung in 100 Theilen destillirtem Wasser zu Injectionen verordnet, welche das eine Mal gleich nach der Bereitung eine tintenartige Färbung annahm und ein anderes Mal nicht, in Folge dessen man jene Färbung einem Eisengehalt in dem destillirten Wasser zuschreiben zu müssen glaubte, da derselbe doch wohl nicht der Gerbsäure angehören könne, und Hager sowohl die Gerbsäure als auch das destillirte Wasser zu einer Prüfung übergab, nach deren Resultaten Derselbe die Gallusgerbsäure für eisenhaltig erklärt, indem er in dem Wasser kein Eisen nachzuweisen im Stande war, wohl aber ein wenig kohlensaures Ammoniak fand, und weil die Gallusgerbsäure durch ein wenig Oxalsäure entfärbt wurde. Bei einer Lösung der mit Oxalsäure versetzten Gallusgerbsäure in diesem Wasser trat aber bald die tintenartige Färbung auf, indem das Ammoniak die Oxalsäure sättigte und die verhindernde Wirkung des Eisenoxyds auf die Gerbsäure beseitigte. (Man dürfte übrigens wohl vermuthen können, dass die Gerbsäure das Eisen nicht als Oxyd, sondern als Eisenoxydul enthielt, indem bekanntlich Eisenoxydulsalze mit Gallusgerbsäure einen weissen gallertartigen, in Wasser löslichen Niederschlag geben, der sich dann an der Luft in dem Maasse, wie das Eisenoxydul darin zu Eisenoxyd oxydirt wird, sehr rasch tintenartig färbt, und dass das Ammoniak nur das Eisenoxydul frei macht und dadurch dessen Oxydation befördert.)

Hager glaubt, dass eine solche eisenhaltige Gerbsäure im Handel wohl schon oft vorgekommen sey und auch fernerhin er-

wartet werden könne. Zu ihrer Erkennung braucht man sie nach ihm nur in Wasser zu lösen und auf die Oberfläche der Lösung einige Tropfen Ammoniakliquor fallen lassen, worauf sich dieselbe sofort tintenartig färbt, aber nur allmählig bräunt, wenn die Gerbsäure eisenfrei ist.

## 2. Organische Basen.

**Quantitative Bestimmung organischer Basen.** Die maassanalytische Ermittlung organischer Basen mittelst einer  $\frac{1}{10}$  normalen Kalium-Quecksilberjodid-Lösung von Mayer (Jahresb. für 1863 S. 135) ist von Zenoffsky zur Bestimmung des wirklichen Gehalts an *Emetin* in der *Cephaelis Ipecacuanha*, an *Aconitin* in *Aconitum Napellus* etc., an *Nicotin* in *Nicotiana Tabacum* und an *Coniin* in *Conium maculatum* angewandt und für die drei ersten Basen, aber nicht für die letztere eben so einfach wie erfolgreich befunden worden, worüber das Specielle bei den genannten Pflanzen in der Pharmacognosie bereits mitgetheilt worden ist.

**Löslichkeit organischer Basen in Alkohol, Aether und Chloroform.** Oudemans (Zeitschrift für analytische Chemie XI, 287) macht auf die grosse und zum Theil kaum glaubliche Differenz aufmerksam, welche zwischen den Angaben verschiedener Autoren über die Löslichkeit organischer Basen in den 3 genannten Lösungsmitteln stattfindet und wie man sie bei den verschiedenen Basen in grösseren chemischen Lehrbüchern etc. neben einander gestellt findet. So soll sich z. B. 1 Theil Morphin nach Schlimpert in 60 und nach Pettenkofer in 175 Theilen Chloroform lösen; es soll sich ferner 1 Theil Chinin nach Merck in 60 und nach van der Burg in 23 Theilen Aether lösen etc. etc.

Diese Differenzen haben hier wie bei anderen Substanzen ihren Grund in den folgenden bereits bekannten Verhältnissen:

1) in der verschiedenen physikalischen Beschaffenheit der aufzulösenden Basen;

2) in der Schwierigkeit, während einer nicht zu kurzen Zeit eine constante Temperatur zu erzielen, und so einerseits das Entstehen einer übersättigten Lösung zu vermeiden, anderseits der Flüssigkeit Zeit zu lassen sich völlig zu sättigen. Und

3) in der Existenz von isomerischen Modificationen. — Diesen 3 Veranlassungen fügt Oudemans nach seinen Erfahrungen noch eine neue, bisher zuweilen übersehene hinzu, welche

4) in der relativen Unreinheit des angewandten Lösungsmittels (nicht auch der aufzulösenden Substanz?) besteht, und er documentirt diese Veranlassung mit einer speciellen Prüfung der Löslichkeit des Cinchonins in wasserfreien reinem Alkohol, in chemisch reinem Chloroform und in Gemischen von diesen beiden Lösungsmitteln, worüber nachher beim „Cinchoninum“ speciell referirt werden wird.

Da die genaue Kunde der Löslichkeit organischer Basen namentlich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Petroleumäther und fetten Oelen in practischer Beziehung eine vielseitige und wichtige Bedeutung hat, so erscheint es offenbar höchst wünschenswerth, wenn diese Löslichkeits-Verhältnisse einmal wieder gründlich und mit Vermeidung obiger Fehlerquellen revidirt würden.

*Verbindungen organischer Basen mit Phenyl-Alkohol (Carbolsäure).* Die im Jahresberichte für 1867 S. 284 nach Bart referirte Verbindbarkeit des Strychnins mit Carbolsäure und Ausfällung der kaum löslichen Verbindung ist von Guldenstaeden Egeling (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1872 p. 353) einer experimentellen Nachprüfung unterzogen worden und er hat sie nicht allein für *Strychnin*, sondern auch für *Brucin*, *Morphin*, *Narkotin*, *Veratrin* und *Atropin* als richtig befunden. Diese Nachprüfung und Ausdehnung auf die letzteren Basen unternahm der Verf. hauptsächlich aus dem Grunde, um zu erfahren, ob man davon nicht bei gerichtlich chemischen Untersuchungen auf jene Basen eine zweckmässige Anwendung machen könne, allein die dabei gemachten Erfahrungen führten zu dem Resultat, dass die Methoden von Stas und Erdmann (besonders auch wohl von Dragendorff) vorgezogen werden müssen.

*Verbindbarkeit der organischen Basen mit Blausäure.* Nach Versuchen von Flückiger (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVIII, 138) will es scheinen, dass die organischen Basen überhaupt unfähig sind, sich mit Blausäure zu festen Salzen zu vereinigen, wenigstens vermochte er selbst bei den Basen, von denen bereits Verbindungen aufgestellt worden sind, unter Umständen, bei denen sie sich hätten erzeugen müssen (Versetzen der Salze mit Cyankalium; Behandlung einer Lösung der Basen in Alkohol mit Blausäure), keine Vereinigung zu festen Salzen hervorzubringen, namentlich nicht beim *Berberin*, von dem L. Henry (Jahresber. für 1860 S. 152) ein Salz in Blättern erhalten haben will, beim *Morphin*, von dem Maisch (Jahresber. für 1871 S. 288) ein blausaures Salz beschreibt, und beim *Chinin*, welches sich nach Pezina (Journ. de Ch. med. VIII, 569) in wässriger Blausäure zu einer gelben Flüssigkeit auflösen solle. Dass *Strychnin* mit Blausäure kein festes Salz bilden kann, hat schon Weith (Jahresber. für 1871 S. 286) gefunden, und eben so hat auch Hesse bei seiner Untersuchung der Salze von *Cinchonin* (Jahresber. für 1862 S. 166) keine feste Verbindung desselben mit Blausäure darstellen können.

Höchstens bleibt daher bei dem hier angeführten Basen nur die Annahme übrig dass, wenn dieselben auch in Lösungen mit der Blausäure zusammentreten oder durch doppelte Zersetzung erzeugt mit Blausäure verbunden niederfallen, dieselbe doch so lose davon gebunden ist, dass sie beim Verdunsten mit dem Lö-

sungsmittel völlig weggeht oder aus den Niederschlägen schon beim ersten Auswaschen völlig mit ausgezogen wird.

(In den Doppelcyanüren von organischen Basen und Metallen scheinen aber doch wohl Verbindungen von Blausäure mit organischen Basen als integrierende Glieder zu existiren und in ihrer Vereinigung mit den Metallecyanüren eine ungleich grössere Stabilität zu besitzen, so z. B. in dem *Chinin-Eisencyanür* (Jahresber. für 1848 S. 130), in dem *Chinin-Platincyänür* (Jahresb. für 1859 S. 120) etc.)

*Verhalten organischer Basen gegen Schwefelsäure bei Gegenwart von Zucker.* Schneider (Poggend. Ann. CXLVII, 128) hat gefunden, dass *Morphin* durch concentrirte Schwefelsäure bei Gegenwart von Zucker eine prachtvoll purpurrothe Färbung hervorruft, analog wie bekanntlich Proteinstoffe und Proteinstoffe enthaltende fette Oele unter denselben Umständen eine schön violette Farbe bewirken. Schneider will in dieser Weise alle organischen Basen prüfen, welche nicht schon allein mit der Schwefelsäure eine Färbung erfahren. (Vergl. den Artikel „Morphium in diesem Bericht.)

*Coniinum.* In den Jahresberichten für 1870 S. 348 und für 1871 S. 285 ist die künstliche Erzeugung des *Coniins* von Schiff mitgetheilt worden. Derselbe (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin V. 42) hat seine Forschungen darüber fortgesetzt und gefunden dass, wenn das künstlich dargestellte Coniin auch völlig dieselbe Zusammensetzung und die meisten Eigenschaften (darunter auch die bedeutende Giftigkeit) besitzt, wie das natürliche Coniin, dasselbe doch auch mehrere nicht unwichtige Verschiedenheiten darbietet: so zeigt es kein Rotationsvermögen, welches alle natürlichen Basen und mithin auch das natürliche Coniin besitzen. Es besitzt keinen substituierbaren Wasserstoff, während z. B. das Methylconiin ein Coniin ist, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Atom Methyl ausgetauscht worden ist etc.

Wenn also die künstliche Erzeugung des Coniins auch einmal selbst billiger und practischer gemacht werden könnte, wie die Darstellung aus *Conium maculatum*, was noch sehr zu bezweifeln ist, so dürfte es doch nicht zu medicinischer Anwendung dispensirt werden.

Ueber die quantitative Ermittlung des Coniins ist S. 141 dieses Berichts ein Weiteres mitgetheilt worden.

*Nicotinum.* Durch Behandeln des *Nikotins* =  $C_{10}H_{16}N_2$  mit Salpetersäure hat Weidl (Chemisches Centralblatt 3. F. III. 534) eine stickstoffhaltige Säure erhalten und dieselbe

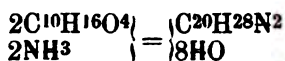
*Nikotinsäure* genannt. Sie ist nach der Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_6$  zusammengesetzt, und sie erzeugt sich also aus dem Nikotin durch 12 Atome Sauerstoff aus der Salpetersäure, wovon 6 eintreten, während die anderen 6 mit 12 Atomen Wasserstoff 6 Atomen sich ausscheidendes Wasser hervorbringen.



Die Nikotinsäure ist farblos, leicht und schön krystallisirbar, und bildet mit Basen Salze, wovon einige in schönen und grossen Krystallen anschliessen. Beim Erhitzen liefert sie *Pyridin* =  $C_{10}H_{10}N$ .

Die Nikotinsäure ist mit der Säure identisch, welche Huber durch Oxydation des Nikotins mittelst Chromsäure hervorgebracht, *Carbopyridinsäure* genannt und nach der Formel  $C_{12}H_{10}NO_4$  zusammengesetzt gefunden, aber sonst erst wenig untersucht hat, deren Zusammensetzung nach Huber also nicht richtig ist.

Weidl vermuthet auch, dass sich das Nicotin wahrscheinlich nach der Gleichung



aus 2 Atomen Ammoniak und 2 Atomen Pyroweinsäure-Aldehyd unter Abscheidung von 8 Atomen Wasser künstlich werde hervorbringen lassen, in ähnlicher Weise, wie das mit dem Collidin isomerische Aldehyd =  $C_{16}H_{22}N$  bereits aus dem Aldehyd der Crotonsäure =  $C^9H_{12}O_2$  dargestellt worden sey.

*Morphinum.* Nach Schneider (Poggend. Annal. 1872 Nro. 9) bringt *Morphin* bei Gegenwart von Rohrzucker mit reiner concentrirter Schwefelsäure eine eben so empfindliche als charakteristische Reaction hervor. Vermischt man z. B. einige Milligramme Morphin mit der 6 bis 8fachen Menge Zucker und schüttet man diese Mischung in 1 Tropfen der reinen concentrirten Schwefelsäure auf einem Porcellanschälchen oder Uhrglase, so färbt sich dieselbe sehr rasch schön *purpurroth*, welche Färbung nach  $\frac{1}{2}$  Stunde in Blauviolett, schmutzig Blaugrün und schmutzig Gelb übergeht. Durch Wasser entfärbt sich die purpurrothe Säure. Diese Färbung ist bei Gegenwart von  $\frac{1}{10000}$  Gramm Morphin noch sehr intensiv und auch bei  $\frac{1}{100000}$  noch erkennbar aber rascher vorübergehend. Tropft man die Schwefelsäure in eine mit Zucker gesättigte verdünnte Morphinlösung, so kann man jene Färbung in der Umgebung der Tropfen deutlich erkennen, auch wenn nur wenig Morphin vorhanden ist. *Codein* verhält sich bei dieser Prüfung ähnlich und es braucht dazu die Schwefelsäure nicht ganz so concentrirt zu seyn, aber die übrigen *Opiumbasen*, sowie die *Chinabasen*, *Strychnin* und *Brucin* zeigen die charakteristische Färbung des Morphins nicht, und kann man daher durch sie auch im Chinin eine Beimischung von Morphin entdecken. Eben so bringen *Atropin*, *Emelin*, *Colchicin* und *Pikrotoxin* mit Zucker jene purpurrothe Färbung nicht hervor.

Setzt man endlich z. B. 1 Milligramm *Aconitin* zu 1 Tropfen einer mässig concentrirten Lösung von Zucker und dann 1 kleinen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so erzeugt sich an der Berührungsfläche eine schön *rosenrothe* Färbung, welche rasch in Violett und braun übergeht.

Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVIII, 141) hat einige der Reactionen des *Morphins* studirt, theils um es selbst

zu constatiren und von Chinin zu unterscheiden, und theils um Gemische von Morphin und Chinin nachzuweisen.

In der bekannten wechselseitigen Zersetzung von Morphin und Jodsäure mit Abscheidung von Jod hat auch Flückiger, gleichwie schon Lefort (Jahresber. für 1861 S. 153) eine sehr empfindliche Reaction auf Morphin gefunden, namentlich wenn man das freiwerdende Jod sich dabei in Schwefelkohlenstoff auflösen und diesen dadurch röthlich färben lässt. Auf einer weissen Unterlage vermochte er dann diese Färbung noch tagelang wahrnehmen, selbst wenn in 10000 Theilen der Prüfungslösung nur 1 Theil Morphin vorhanden war.

Vermischt man ferner eine Lösung von Morphin mit Chlorwasser, so färbt sie sich gelb, während Chininlösungen dadurch nicht gefärbt werden.

Unterwirft man aber das Morphin dem gleichzeitigen Einfluss von Chlorwasser und Ammoniak in gleicher Weise, wie für das Chinin S. 368 dieses Berichts speciell angegeben worden ist, so nimmt die Lösung eine rothe Farbe an, welche bald in Braun übergeht. Diese Färbung ist jedoch nur noch als schwach röthlich erkennbar, wenn 1000 Theile der Lösung 1 Theil Morphin enthalten, und bei einer stärkeren Verdünnung ist die Färbung gar nicht mehr wahrzunehmen. Wendet man dabei Brom anstatt Chlor an, so erfährt das Morphin keine auffallende Veränderung, und man kann also die Reaction nicht so, wie beim Chinin, empfindlicher machen. Auf die so ungleiche Reaction von Chlor und Ammoniak beim Morphin und beim Chinin stützt Flückiger nun die Constatirung eines Gemisches dieser beiden Basen, wie er sie im Folgenden vorstellt:

„Schon die durch Chlorwasser allein eintretende, von dem Chinin nicht veranlasste, Färbung verräth dem sehr kundigen Auge, dass nicht bloss Chinin zugegen seyn kann, aber die so schwache gelbliche Färbung muss übersehen werden, wenn sich nicht hierauf ganz eigends die Aufmerksamkeit richtet. Nach Zusatz von Ammoniak wird das Thalleiochin alsbald braun werden, wenn das Morphin vorwaltet und überhaupt in der Flüssigkeit zu mehr als  $\frac{1}{1000}$  vorhanden ist. Wenn aber das Morphin weniger beträgt, so wird es durch Chlorwasser und Ammoniak wenig mehr verändert. Ist zugleich Chinin, gleichgültig ob viel oder wenig vorhanden, so wird die Grünfärbung deutlich hervortreten, insofern nicht unter  $\frac{1}{5000}$  Chinin in der Flüssigkeit vorhanden ist. Ob also die Chininreaction durch die Gegenwart des Morphins beeinträchtigt, d. h. braun ausfalle oder nicht, hängt nicht sowohl ab von dem relativen Verhältnisse beider Basen oder ihrer Salze, als vielmehr von dem Grade der Verdünnung. Setzen wir ein Gemenge beider mit stark vorwaltendem Morphin voraus, so wird man mit Chlorwasser und Ammoniak die dunkelbraune Färbung erhalten müssen, sofern man zur Auflösung des Gemenges nur so viel Wasser oder verdünnte Säure anwendet, dass z. B. schon in 200 oder 300 oder 500 Theilen oder weniger 1 Theil Morphin vorhanden ist. Ganz

die gleiche Probe der Basen gibt aber die reinste grüne Chininreaction, wenn man die Verdünnung mit Bezug auf das Morphin  $\frac{1}{1000}$  erreicht oder überschreitet, selbst wenn auf 2000 bis 3000 Theile der Lösung nur 1 Theil Chinin kommt. Mit anderen Worten: Morphinsalz, welches Chininsalz enthält, oder umgekehrt, würde dem prüfenden Chemiker beliebig, je nachdem er die hier entwickelten Bedingungen einhält, die Reaction der einen oder der anderen Base darbieten“.

In Folge der in jüngster Zeit wiederholt vorgekommenen Vergiftungen durch ein mit salzsaurem Morphin untermischtes salzsaures Chinin hat ferner Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 369) eine Reactionsprobe angegeben, wie man das Morphinsalz in dem Chininsalz entdecken und nachweisen kann. Zu der Reactionsflüssigkeit verdünnt man etwa 5 C.-C. einer gesättigten Lösung von Kaliumeisencyanid mit 20—25 C.-C. destillirtem Wasser und setzt 10 bis 15 Tropfen Eisenchloridliquor und 5 Tropfen einer reinen Salzsäure hinzu. Das Gemisch ist bräunlich oder gelbgrünlich und klar oder, wie meist, trübe und dunkel gefärbt, in welchem letzteren Falle man es klar filtrirt. Diese Reactionsflüssigkeit kann beim Abschluss vom Licht lange aufbewahrt werden. Trübt sie sich dann einmal, so ist sie verdorben und muss neu hergestellt werden.

Zur Prüfung wird das vorliegende Chininsalz auf glattem Papier gut durchmischt, dann 0,1 bis 0,5 Grammen davon in eine Probirröhre geschüttet, darin mit mehreren C.-C. der obigen Reactionsflüssigkeit übergossen, damit durchgeschüttelt und etwa 5 Minutenlang beobachtet; war nun Morphin oder eine andere nicht dem Chininsalz angehörige desoxydirend wirkende Substanz vorhanden, so tritt entweder sogleich oder während der 5 Minuten eine blaue Färbung ein, und wo dieselbe erscheint, ist die Verwendung des Chininsalzes zu beanstanden und dasselbe weiter auf die ihm nicht angehörigen Beimischungen zu untersuchen. Von den etwa darin vorkommenden Körpern bewirkt das Morphin die blaue Färbung am schnellsten, allein diese Reaction gehört dem Morphin nicht ausschliesslich an. — Selbstverständlich kann galusgerbsaures Chinin auf diese Weise nicht geprüft werden. (Vergl. den nachher folgenden Artikel über „Chininum“.)

*Morphinum hydrochloratum.* Zur Verhinderung der vorhin erwähnten Todesfälle, welche eine offenbar unabsichtliche, aber doch keine genügende Aufmerksamkeit und Prüfung der Heilmittel vor deren Aufnahme ausweisende Verwechselung und Vermischung des salzsauren Chinins mit *salzsaurem Morphin* hervorgerufen hat und noch weiter veranlassen könnte, macht Jobst (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 98) den Vorschlag, dass man dem salzsauren Morphin eine andere äussere Form, nämlich die eines krystallinischen Pulvers ertheilen möge, um es schon dadurch von dem sonst im Ansehen so sehr ähnlichen salzsauren Chinin sogleich beim ersten Blick unterscheiden zu können, und er will in seiner Fabrik dem salzsaurem Morphin die ge-

nannte Form, welche in England schon lange adoptirt und fast ausschliesslich gangbar sey, ertheilen lassen, wenn seinem Vorschlag in öffentlichen Blättern nicht entschieden widersprochen werde.

Da die Prüfung auf Reinheit und Richtigkeit von der Form ja nicht abhängig ist, so dürfte dem beachtenswerthen Vorschlage von Jobst wohl nur die noch zu erledigende Frage entgegenstehen, ob das salzsaure Morphin bei der Verwandlung in das krystallinische Pulver nicht Wasseratome verliert und dadurch in der bekannten Dosis alterirt wird?

*Apomorphinum.* Die an dem salzsauren Salze dieses interessanten Derivats von Morphin und Codein vom Dr. Gee und Prus (Jahresber. für 1869 S. 298; für 1871 S. 540 und Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. I, 544) beobachteten eigenthümlichen brechenenerregenden und sonstigen Wirkungen sind nicht allein von Siebert (Jahrbuch für Pharmacie XXXVII, 47) bestätigt worden, sondern sie scheinen ihm auch einen wichtigen Platz unter den Heilmitteln in Aussicht zu stellen, und wird dasselbe auch schon fabrikmässig (von Macfarlan et Co. in Edinburgh; in der chemischen vormals Schering'schen jetzt Actien-Fabrik in Berlin etc.) bereitet und offerirt. Nach dem, was ich in den Jahresberichten für 1845 S. 156; für 1869 S. 297; für 1870 S. 348 und für 1871 S. 287 und 289 aus den Arbeiten von Arppe (dem eigentlichen Entdecker), Matthiessen & Wright, Mayer und von Armstrong über die Entstehung des Apomorphins aus Morphin und aus Codein, über die Zusammensetzung und Eigenschaften desselben bereits referirt habe, genügt es, aus den neuen Mittheilungen von Siebert und von Schering das Folgende hervorzuheben.

Siebert hatte eine Probe des Apomorphins von Macfarlan et C. bezogen; dieselbe war keine reine Krystallmasse, sondern grösstentheils ein amorphes hellgraues gröbliches Pulver mit einem schwachen Stich ins Grünliche, gemengt mit einer geringen Menge von kleinen wenig charakteristischen mikroskopischen Krystallchen. Mit Wasser gab sie eine farblose Lösung, die sich aber in einigen Stunden smaragdgrün färbte und, wenn sie noch farblos auf dem Objectträger eines Mikroskops verdunstet, ein Ausscheiden von farblosen, aber rasch grün werdenden Krystallen beobachten liess. Alkohol löste sie leicht auf und aus einer concentrirten Lösung darin erzeugten sich ebenfalls rasch grün werdende Krystalle. Die Probe zeigte überhaupt alle die von Matthiessen & Wright angegebenen Reactionen, nur fand Siebert noch 1) dass die blutrothe Färbung mit concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen nicht sogleich verschwindet, sondern anfangs erst recht schön wird, 2) dass der gelbe Niederschlag durch Platinchlorid sich beim Erhitzen mit einer schön carminrothen Färbung zersetzt, und 3) dass sie mit concentrirter Salzsäure eine bräunlichrothe Lösung gab, welche durch kaustische Alkalien schmutzig grünbraun gefärbt und durch concentrirte Schwefelsäure in so weit

entfärbt wurde, dass sie schliesslich nur noch schwach röthlich blieb.

Hierauf schritt Siebert zur Selbstdarstellung des Apomorphins aus Morphin, stiess aber dabei auf so erhebliche Schwierigkeiten und in Folge derselben auf eine so geringe Ausbeute, wie man nach den Angaben von Matthiessen & Wright nicht hätte erwarten sollen und dass, wenn dieselben nicht vermieden werden können, die Anwendung des Apomorphins als Heilmittel nur eine sehr beschränkte werden und bleiben dürfte. Denn während nach theoretischer Berechnung das wasserfreie Morphin ( $= \text{C}^{34}\text{H}^{38}\text{NO}^6$ ) 93,72 und das krystallisirte ( $= \text{C}^{34}\text{H}^{38}\text{NO}^6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) 88,13 Proc. Apomorphin zu liefern im Stande seyn müsste, bekam Siebert (wahrscheinlich aus dem krystallisirten Morphin) durchschnittlich nur 5 Procent. Die Ursache davon soll theils in der Löslichkeit des Apomorphins in Wasser etc., wodurch mit den Laugen viel verloren geht, theils in der ausserordentlichen Neigung desselben sich schon von seiner Bildung an und dann immer weiter, namentlich zu gefärbten Körpern, zu zersetzen, und theils in der angewandten Operationsweise liegen, worüber ich aus Siebert's Angaben das Folgende mittheile:

Während nämlich Matthiessen & Wright durch ein 2 bis 3etündiges Erhitzen von je 1 Gramm Morphin mit 10 C.-C. einer Salzsäure von 1,174 specif. Gewicht in einer verschlossenen Röhre nur salzsaures Apomorphin theils ausgeschieden und theils in der überschüssigen Salzsäure aufgelöst erhalten zu haben angeben, woraus dann anscheinend ohne Schwierigkeiten nach völliger Lösung in hinzugefügtem Wasser durch Natronbicarbonat das Apomorphin ausgefällt, nun dasselbe sogleich aus der Mischung ohne Filtration mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt und endlich aus diesen Lösungen durch Sättigen mit Salzsäure ein in Wasser schwer lösliches salzsaures Apomorphin rein und krystallisirt erhalten werden konnte, bekam Siebert durch das angegebene Erhitzen des Morphins mit überschüssiger starker Salzsäure eine ausgeschiedene bräunlich graue, zuweilen stellenweise schwarzbraune, weichharzige, sehr fadenziehende und nur in sehr vielem kaltem, aber reichlicher in heissem Wasser lösliche *Masse* und eine saure hell- bis bräunlich rothe Flüssigkeit. Beide Producte traten jedoch erheblich heller gefärbt auf, als Siebert eine Salzsäure von nur 1,124 spec. Gewicht in gleicher Art für die Umsetzung anwandte.

Für die völlige Lösung des von Siebert erzielten Inhalts der Röhre war demnach eine sehr grosse Menge von Wasser erforderlich und eben so auch wegen des bedeutenden Ueberschusses an Salzsäure eine sehr erhebliche Menge von Natronbicarbonat zur Sättigung und Fällung der Lösung, in welcher dadurch ein Niederschlag von ausserordentlich voluminöser Beschaffenheit entstand. Hierbei bemerkt nun Siebert sehr richtig, dass in der Flüssigkeit wegen ihrer so starken Verdünnung und ganz insbesondere noch bedingt durch die sich ihr bei der Fällung bis zur Sättigung

mittheilende Kohlensäure und durch das sich erzeugende viele Chlornatrium eine ansehnliche Menge von dem ausgeschiedenen Apomorphin aufgelöst bleibe, und dass auch der Salzgehalt in derselben, namentlich wenn man einen unnöthigen Ueberschuss von Natronbicarbonat zugesetzt habe, die Verwandlung und Färbung des Apomorphins gar sehr befördere, so dass er allerdings ein rasches Weiterarbeiten für geboten erklärt, indessen anstatt, wie solches Matthiesen & Wright thaten und angeben, nun sogleich die gesammte Flüssigkeit mit ihrem Niederschlage wiederholt mit Aether oder Chloroform auszuschütteln und dadurch also auch das von der Flüssigkeit aufgelöste Apomorphin mit in die Auszüge zu bringen und zu gewinnen, scheint er diesen letzteren Theil des Apomorphins ganz arglos als unrettbar verloren angesehen zu haben, indem er den Niederschlag theils durch Filtriren und theils durch Absetzenlassen und Decanthiren von der Flüssigkeit zu trennen suchte, um dann aus ihm durch wiederholte Schüttelungen mit Aether oder Chloroform das Apomorphin zu extrahiren, der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit aber keine weitere Aufmerksamkeit schenkte. Der von dieser Flüssigkeit aufgelöste Theil von noch unverändertem Apomorphin scheint allem Anscheine nach sehr erheblich zu seyn und durch seine Nichtbeachtung wenigstens zum Theil die geringe Ausbeute, welche Siebert erhielt, zu erklären, daher Ref. für neue Darstellungs-Unternehmungen ganz besonders darauf aufmerksam machen zu müssen geglaubt hat.

Die Ausschüttelungen des abgetrennten Niederschlags mit Aether oder Chloroform, welche erforderlich sind, um eine Lösung von reinem Apomorphin in derselben zu bekommen und fremde darin unlösliche Körper (etwa unverändert gebliebenes Morphin und anderweitige Producte davon) im Rückstande zu lassen, fand Siebert ebenfalls nicht einfach und leicht, und bei dem durch Absetzen und Decanthiren gewonnenen Niederschlage ohne eine wenigstens sehr weit sich erstreckende oder gänzliche Veränderung des Apomorphins gar nicht ausführbar, indem derselbe sehr voluminös war, sich daher auch sehr langsam absetzte und er, wenn man, nachdem dieses Absetzen leidlich erfolgt und die Flüssigkeit abgossen worden ist, ihn als dünnen Brei mit Aether oder Chloroform schüttelt, eine Art von Emulsion damit erzeugt, woraus sich die Auszüge, namentlich die mit Chloroform, so langsam absonderten, dass darauf mehrere Tage vergingen und sie während derselben schon eine schwarzgrüne Farbe angenommen hatten. Siebert wandte sich daher zum möglichst raschen Abfiltriren des Niederschlags, um ihn dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure völlig auszutrocknen, und nun erst mit einem durch Behandeln mit sowohl Chlorcalcium als auch Pottasche und Rectificiren vollkommen gereinigtem Aether zu extrahiren, weil er gefunden hatte, dass der Aether um so mehr davon aufnahm, je reiner derselbe und trockner der Niederschlag geworden war. Ohne alle partielle Veränderung des Apomorphins waren auch



diese Operationen nicht zu vollziehen, da der Niederschlag im günstigsten Falle aussen schon eine starke grüne Färbung angenommen hatte, aber im Innern nur erst hellgrau geworden war, und die ersten Aether-Auszüge hell carmoisinroth bis prachtvoll kirschroth gefärbt erhalten wurden. Das Ausziehen des Apomorphins mit dem Aether erfolgte sehr langsam, so dass, wenn es auch bis zum Ermüden wiederholt worden war und sich neuer Aether nicht mehr rosenroth färbte, in dem Rückstande immer noch ein Rest von Apomorphin nachgewiesen werden konnte.

Aus dem gesammelten Aetherauszüge vermochte Siebert weder durch vorsichtiges Vermischen mit concentrirter Salzsäure noch durch Einleiten von Salzsäuregas ein *krystallisirtes* salzsaures Apomorphin zur Abscheidung zu bringen; in beiden Fällen schied sich dasselbe stets in Gestalt einer ziemlich voluminösen, völlig amorphen, hellgrauen und an den Wänden des Gefässes theilweise anhaftenden Masse ab, in der erst dann, wenn der darüberstehende Aether abgegossen worden war und der anhängende Rest davon auf einer Schale freiwillig abdunsten gelassen wurde, eine Krystallisation vor sich ging. Ebenso gelang es Siebert nicht, das erhaltene salzsaure Apomorphin mit Wasser rein und krystallisirt darzustellen, mochte er die Lösung auf einem Wasserbade langsam oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunsten lassen, stets hinterblieb es in Gestalt einer amorphen dunkelgrünen Masse. Von Alkohol wurde das von Vornherein gewonnene salzsaure Apomorphin mit grüner Farbe aufgelöst, welche durch Thierkohle nicht zu beseitigen war, gleichwie auch aus der Lösung in Alkohol durch Ausfällen mit Aether kein reines und krystallisirtes salzsaures Apomorphin zu erzielen stand, selbst wenn dieses Auflösen und Ausfällen auch oft wiederholt wurde. Besser glückte dagegen ein einfaches Verdunsten der Lösung in Alkohol, wenigstens erzeugten sich dann ziemlich farblose Krystalle, aber eingebettet in eine völlig amorphe und dunkelgrüne Masse, welche nach den Versuchen von Siebert jedoch nicht allein ebenso brechenenerregend wirken, sondern auch völlig gleiche Reactionen besitzen soll, wie die Krystalle, in Folge dessen Siebert anrath, das

*Apomorphinum muraticum* in der rohen Form als Heilmittel anzuwenden, wie es direct aus der Aetherlösung durch Salzsäure ausgeschieden erhalten wird, um der schwierigen und doch nur theilweise gelingenden Reinigung und Krystallisation überhoben zu seyn, wodurch das Mittel nur unnöthigerweise sehr vertheuert werde. Uebrigens muss dasselbe auch in der rohen Form trocken und gegen Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden, um brauchbar zu bleiben.

Schering (Archiv der Pharmacie CXCI, 122) gibt weder über die Bereitungsweise des Apomorphins in der genannten Fabrik zu Berlin noch über besondere Schwierigkeiten bei der Bereitung, wie sie im Vorhergehenden nach Siebert vorliegen, irgend etwas an, und wäre es daher wohl möglich, dass er es in derselben nach dem von Mayer angegebenen Verfahren darstellen

lässt, und dass dieses sich zweckmässiger und lohnender erwiesen hat. Dagegen gibt derselbe mehrere Verhältnisse von dem erzielten Apomorphin an, welche mit denen von Wright & Matthiessen genau übereinstimmen, nämlich das es eine weisse amorphe Masse bilde, welche sich zwar schwer aber völlig in Wasser, leichter in Kohlensäure enthaltendem Wasser, leicht dagegen in Alkohol mit grüner, in Aether und Benzol mit schön rosapurpurner und in Chloroform mit violetter Farbe auflöse, welche ferner an der Luft rasch Sauerstoff absorbire und sich dadurch grün färbe, dann aber von Wasser nur noch theilweise und mit schöner smaragdgrüner Farbe aufgelöst werde, und welche mit Salzsäure ein krystallisirbares, in Wasser leichtlösliches und wasserfreies Salz  $= C^{34}H^{34}NO_2 + HCl$  bilde, dessen Lösung in Wasser 1) mit ätzenden Alkalien weisse im Ueberschuss lösliche und sich rasch schwärzende Niederschläge hervorbringe, 2) durch Eisenchlorid dunkel amethystfarbig werde, 3) durch Salpetersäure eine blutrothe beim Erwärmen blasser werdende Farbe bekomme, und 4) aus zugefügtem salpetersaurem Silberoxyd rasch Silber reducire.

Sind wir nun nach allen bisherigen Erfahrungen zu der Annahme berechtigt, dass ein *reines* Apomorphin für sich und in seinen Verbindungen mit farblosen Säuren völlig ungefärbt sey und auch farblose Lösungen geben müsse, so würden auch die Präparate der Berliner Fabrik zwar noch nicht als völlig, aber doch wohl bis zu dem Grade als rein anzusehen seyn, um bei der ausserordentlichen Neigung des Apomorphins, in starkfärbende Verwandlungsproducte überzugehen, doch alle Anerkennung zu verdienen, wofern nicht ein zu hoher Preis dafür die medicinische Anwendung beschränkt oder gar verhindert.

Blaser (Leipz. Apothekerzeitung VII, 30) hat gefunden, dass sich das Apomorphin in einer Lösung mit Wasser, wie man sie als Brechmittel zu subcutanen Einspritzungen anwendet, so rasch verändert und entsprechend wirkungsloser wird, dass sie schon innerhalb 12 Stunden dunkel smaragdgrün geworden ist und dann als vollständig unbrauchbar geworden angesehen werden kann. Diese rasche Veränderung zeigte selbst ein reines und in Wasser sich völlig klar und farblos auflösendes Apomorphin, welches er von J. T. Macfarlan & Co. 17 North Bridge in Edinburgh bezogen hatte. Dagegen hat er gefunden, dass dieses reine *englische* Apomorphin mit Syrupus simplex eine ebenfalls wasserhelle Lösung gibt, die sich wochenlang unverändert wirksam erhält, wenn man sie in einem Glase so verschlossen, dass zwischen der Lösung und dem Korb keine Luftbläschen bleiben, und an einem dunklen kühlen Ort verwahrt, und worin der Zucker die Wirkungen des Apomorphins weder beeinträchtigt noch irgendwie abändert. Er empfiehlt daher eine solche Lösung in Syrupus simplex, von der man allemal 1 Gramm ( $\frac{2}{2}$  Spritzen je 0,01 Apomorphin enthaltend) in kleine cylindrische Gläschen so einschliesst und verwahrt, wie so eben angegeben wurde, wodurch mithin zugleich auch die Dispensirung geschieht.

Zwei *deutsche* Proben von Apomorphin gaben Blaser mit Wasser keine wasserhelle, sondern sogleich eine gelblich braune Lösung, welche dann weiter nicht smaragdgrün sondern braungrün wurde. Diese beiden Proben standen auch in den Wirkungen dem englischen weit nach. — Blaser scheint hier überall salzsaures Apomorphin verstanden zu haben.

Die Redacteurs der genannten Zeitung bestätigen die Angaben von Blaser dahin, dass eine Lösung von 0,02 Apomorphin in 1,0 Syrupus simplex, verschlossen und aufbewahrt wie vorhin angegeben, nach 14 Tagen noch ganz wasserhell war und nur einen entfernten Schimmer ins Grünliche darboten. Sie fanden ferner, dass das erwähnte *englische* Apomorphin fast ganz weisse, deutlich ausgebildete und etwa mohnsamengrosse Krystalle bildet, die beiden *deutschen* Proben von Apomorphinum hydrochloratum dagegen als mehr oder weniger weissgraue Pulver erscheinen.

*Codeinum.* Während Matthiessen & Wright aus dem Codein =  $C^{36}H^{42}NO^6$  mittelst Salzsäure zunächst ein *Chlorocodin* und aus diesem wiederum das im Vorhergehenden als ein wichtiges Heilmittel besprochene *Apomorphin* =  $C^{34}H^{34}NO^4$  darstellten und dasselbe von Mayer aus dem Codein auch durch Zinkchlorür erhalten wurde, in beiden Fällen durch Abspaltung von Methylgruppen =  $C^2H^4$  und von 2 Atomen Wasser, haben Matthiessen & Burnside (Proceeding's of the Royal Society XIX, 71) nachher aus dem Codein durch eine vorsichtiger Behandlung mit Zinkchlorür auch ein dem Apomorphin analoges

*Apocodein* =  $C^{36}H^{38}NO^4$  darzustellen verstanden, welches aus dem Codein mithin durch einfache Abspaltung von nur 2 Atomen Wasser hervorgeht. Sollte dieses Apocodein, welches ebenfalls Brechen erregend wirkt, einmal eine medicinische Bedeutung erlangen, so werde ich über dasselbe specieller referiren.

Wright hat ferner das Verhalten des Codeins gegen Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure (allein, und mit Phosphor gleichzeitig) unter verschiedenen Umständen einer sehr ausführlichen und verdienstlichen Erforschung unterworfen, dabei eine sehr interessante Reihe von Derivaten dargestellt und deren Anzahl durch weitere Verwandlungen noch sehr vervielfacht. Die zahlreichen Versuche darüber und die Resultate derselben sind von ihm in einer Reihe von Abhandlungen ganz speciell beschrieben und in dem „Pharmaceutical Journal and Transactions 3. Ser. I, 867 und 886 (1871) und II, 84; 104; 131; 485; 505; 524; 846; 884; 922 und 1011 (1872) mitgetheilt worden. Da aber alle diese Derivate zur Zeit nur erst ein rein chemisches Interesse haben, so glaube ich sie hier nur in einer kurzen Uebersicht aufstellen zu dürfen und zwar mit dem Codein als Ursprung an der Spitze:

- |                |                             |
|----------------|-----------------------------|
| 1) Codein      | = $C^{36}H^{42}NO^6$        |
| 2) Dicodein    | = $C^{72}H^{84}N^2O^{12}$   |
| 3) Tricodein   | = $C^{108}H^{126}N^3O^{18}$ |
| 4) Tetracodein | = $C^{144}H^{168}N^4O^{24}$ |

5) Desoxycodein	= $C^{36}H^{42}NO^4$
6) Bromocodid	= $C^{36}H^{40}BrNO^4$
7) Bromotetracodein	= $C^{144}H^{166}BrN^4O^{24}$
8) Chlorotetracodein	= $C^{144}H^{166}ClN^4O^{24}$
9) Desoxymorphin	= $C^{34}H^{38}NO^4$
10) Bromomorphid	= $C^{34}H^{36}BrNO^4$
11) Bromotetramorphin	= $C^{136}H^{150}BrN^4O^{24}$
12) Chlorotetramorphin	= $C^{136}H^{150}ClN^4O^{24}$

Die Derivate 2 bis 4 weisen aus, dass das Codein bis zum 4fachen Atomgewicht polymerisch verwandelt werden kann, und dürfte sich nach den Derivaten 11 und 12 auch das Morphin bei weiteren Versuchen einer solchen polymerischen Umformung fähig erweisen.

Die Derivate 2 bis 8 erzeugen sich aus dem Codein natürlich ohne Abspaltung von Methylen =  $C^2H^4$ , während die von 9 bis 12 mit Abspaltung desselben auftreten; mithin nicht mehr dem Codein sondern dem Morphin angehören und daher zum Theil auch aus demselben direct erzielt werden konnten.

*Narceinum.* Im Jahresberichte für 1869 S. 298 ist eine von Stein angegebene, eben so charakteristische wie empfindliche Reaction der *Narceins* durch Jod referirt worden. Derselbe (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4. Ser. XV, 59) fügt seinen früheren Angaben darüber nun noch einige Erfahrungen hinzu. Kommt zufällig mehr Jod mit dem Narcein zusammen, als wie gerade nöthig ist, um die blaue Färbung zu bewirken, so färbt sich das Narcein nicht blau, sondern braun; setzt man nun Ammoniakliquor im schwachen Ueberschuss zu, so wird das zu viele Jod gebunden, während die blaue Färbung des Narceins zum Vorschein kommt, aber bei einem zu grossen Ueberschuss von Ammoniakliquor verschwindet alle Farbe, indem derselbe das Narcein auflöst und daher eben so wirkt, wie alle dasselbe lösenden Körper.

Setzt man zu einer Lösung von Narcein eine Lösung von Kalium-Zinkjodid, so erzeugt sich ein krystallinischer Niederschlag, fügt man aber noch eine kleine Menge von einer Lösung des Jods in Wasser hinzu und nimmt einen etwaigen Ueberschuss davon durch Schütteln mit Aether weg, so erhält man die schön blaue Färbung, auch wenn der Gehalt an Narcein in der Flüssigkeit nur sehr geringfügig ist.

*Atropinum.* In Folge der S. 66 dieses Berichts angeführten Resultate, welche Lefort bei einer genauen analytischen Bestimmung, des Atropins in den Blättern und der Wurzel der Belladonnapflanze erhalten hatte, hat derselbe (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4. Ser. XV, 416) ein Verfahren zu ermitteln gesucht, das *Atropin* aus den Belladonnablättern darzustellen, um die in Frankreich bisher fast allein dazu verwandte deutsche und schweizerische Belladonnawurzel dadurch zu verdrängen und das Geld dafür im Lande zu behalten. Darin dass die französischen Atropin-

Fabrikanten die deutsche und schweizerische Belladonnawurzel für reicher an Atropin erklären und daher dieselbe der in Frankreich gesammelten vorziehen, haben sie nach ihren eigenen Erfahrungen und nach den S. 67 dieses Berichts vorgelegten Verhältnissen offenbar Recht, dass sie aber nicht auch einmal die Blätter von in Frankreich gewachsenen Belladonnapflanzen dazu versuchend anwandten, scheint Lefort nur in Vorurtheilen begründet zu liegen, nämlich in der Meinung, dass die Blätter nicht so viel Atropin enthielten und dass es daraus wegen des Chlorophylls etc. weit schwieriger rein zu erhalten sey. Im frischen Zustande wird man aus den Blättern allerdings weit weniger Atropin erhalten, wie aus den frischen Wurzeln, aber nach dem Trocknen muss man nach Lefort's Erfahrungen aus beiden ziemlich gleich viel Atropin erhalten können, und von diesem Gesichtspunkte ausgehend suchte derselbe eine einfache und sichere Bereitungsmethode des Atropins aus den Blättern zu erforschen, und die folgende soll diesen Anforderungen entsprechen:

Die Belladonnablätter werden getrocknet, gröblich gepulvert, mit siedendem Wasser, dem für jedes Pfund Blätterpulver 5 Grammen Weinsäure zugesetzt worden sind, bis zur völligen Erschöpfung extrahirt und der colirte und geklärte Auszug bis zu einem weichen Extract verdunstet, von dem durchschnittlich 200 Grammen aus 2 Pfund Blätterpulver erhalten werden. Diese 200 Grammen Extract werden nun 3 bis 4 Mal mit starkem Alkohol bei  $+ 50^{\circ}$  ausgezogen (wozu in Summa etwa nur 1 Liter Alkohol erforderlich ist), die gefärbten Auszüge vermischt und der Alkohol davon wieder abdestillirt (wobei man also denselben völlig wieder bekommt). Der bei dieser Destillation gebliebene und zur Syrupconsistenz weiter verdunstete Rückstand wird etwa 50 Grammen betragen und man bringt ihn in eine verschliessbare Flasche, um ihn darin mit Aether oft wiederholt schüttelnd zu extrahiren. Dieser Aether färbt sich, nimmt aber daraus nur Harz und Chlorophyll auf, während noch unreines weinsaures Atropin zurückbleibt, und gewöhnlich reicht eine einmalige Behandlung mit dem Aether aus. Nach dem Abgiessen des Aethers mit den fremden Substanzen übergiesst man das unreine weinsaure Atropin in derselben Flasche mit einer Lösung von 8 Grammen Kalihydrat in 4 Grammen Wasser (d. h. für 2 Pfund ursprünglich angewandtes Blätterpulver), wodurch das Atropin freigemacht wird, so dass dasselbe nun mit mehrere Male erneuerten Portionen reinem Aethers ausgeschüttelt erhalten werden kann. Alle Aether-Ausschüttelungen werden dann vermischt und der Aether davon völlig abdestillirt, wobei das Atropin in Gestalt einer halbfesten, durchsichtigen und gelbbraunen Masse zurückbleibt. Diese Masse wird nun in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser aufgelöst, wobei eine kleine Menge von Harz ungelöst bleibt, die man abfiltrirt. Wird dann endlich das Filtrat mit Natronbicarbonat im Ueberschuss vermischt, das dadurch in Freiheit gesetzte Atropin mit

Aether schüttelnd ausgezogen und die Aether-Auszüge freiwillig verdunsten gelassen, so erhält man reines krystallisirtes Atropin.

Die Ausbeute an Atropin hat Lefort nicht angegeben; sie wird gewiss nie die theoretische Menge ganz erreichen und ausserdem je nach der Einsammelungszeit und Dauer der Aufbewahrung mehr oder weniger variiren.

*Hyoscyaminum.* Da die meisten chemischen Lehrbücher und so auch Thorey (Jahresber. für 1869 S. 305) das *Hyoscyamin* als krystallisirbar angeben, so hat sich Merck (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVIII, 203) alle Mühe gegeben, dasselbe wirklich krystallisirt darzustellen, allein ohne Erfolg, und er bekam dasselbe, gleichwie Höhn (Jahresb. für 1870 S. 353 und für 1871 S. 290) immer nur in Gestalt einer mehr oder weniger gefärbten, weichen und amorphen Masse. Er kam daher auf den Gedanken, diese Masse einmal in einem Strom von Wasserstoff zu destilliren, und dabei ging davon eine Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften über:

Sie war farblos, schwach ölig, im Ansehen und Geruch dem Coniin ähnlich, leicht in Alkohol und Aether, auch ziemlich reichlich in Wasser, dagegen in Chloroform und Benzin nur theilweise löslich. Sie reagirte stark alkalisch, neutralisirte Säuren vollständig, gab mit Schwefelsäure und Salzsäure unkrystallisirbare Salze, während das salpetersaure Salz in langen Nadeln anschoss, und das oxalsaure Salz krystallinisch war. An der Luft wurde die Flüssigkeit rasch gelb, dann braun und dickflüssiger, unter Verbreitung eines intensiven unangenehmen Geruchs.

Merck vermuthet nun, dass diese Flüssigkeit das eigentliche wahre Hyoscyamin repräsentire und dass dasselbe, wenn sich diese Vermuthung bestätigen sollte, neben Coniin und Nikotin seinen Platz nehmen müsse.

Diese Vermuthung verdient jedenfalls gründlich chemisch und pharmacologisch geprüft zu werden. Sie würde, wenn sie sich bestätigen sollte, einfach erklären, warum die Versuche der Bereitung des Hyoscyamins bisher so viele Schwierigkeiten machten und nur so wenig Ausbeute von zweifelhaften Educten gewährten, und dürften Versuche, ein Hyoscyamin in ähnlicher Weise darzustellen, wie Coniin und Nicotin, auch wohl nicht lange auf sich warten lassen.

Laurent (Chemisches Centralblatt 3. F. III, 423) gibt folgende Bereitungsweise des Hyoscyamins an:

Der Bilsensamen wird zerstoßen und in einem Verdrängungs-Apparate mit seinem gleichen Gewichte rectificirtem Schwefelkohlenstoff behandelt, wodurch ihm sein Gehalt an Fett, aber nichts, was auf die Pupille wirkt, entzogen wird. Dann wird der getrocknete Rückstand mit Wasser, dem  $\frac{1}{10}$  Essigsäure zugesetzt worden, deplacirend extrahirt, bis das Durchgehende ungefärbt erscheint, der Auszug bis zur Extractconsistenz verdunstet, das Extract mit der 6fachen Menge eines 90procentigen Alkohols aus-



gezogen, der Auszug filtrirt, auf  $\frac{1}{3}$  seines Volums verdunstet und der Rückstand mit 2 bis 3 Grammen Kalihydrat und 30 Grammen Chloroform (für allemal 2 Pfund angewandten Bilsensamen) kräftig durchgeschüttelt, ruhig gestellt, die dabei sich absondernde Chloroformlösung gesammelt, das Chloroform davon abdestillirt, das zurückbleibende Hyoscyamin wieder in Alkohol gelöst, und die Lösung verdunsten gelassen, wobei nun das Hyoscyamin als eine schwärzliche (1), visköse und narkotisch riechende Masse zurückbleibt, worin sich einzelne Krystallstückchen zeigen sollen. Dieses Verfahren ist ungefähr dasselbe, wie das von Ludwig & Kemper (Jahresber. für 1866 S. 268), scheint aber Laurent ein schlechteres Resultat gegeben zu haben, worüber die Ansichten von Merck wohl einmal Aufklärung gewähren dürften.

*Aconitinum crystallisatum.* In der in der Literatur S. 6 dieses Berichts sub 63 aufgeführten Broschüre hat Duquesnel über das *krystallisirte Aconitin* alles zusammengestellt, was darüber nach dem „Journ. de Pharm. et de Chem.“ schon im vorigen Jahresberichte S. 292 referirt worden ist, und was Derselbe nachher noch weiter darüber erforscht und berichtigt hat, so dass ich hier aus der Broschüre nachtrage, was mein erstes Referat anders oder noch nicht darbietet.

Dieses Aconitin fängt erst bei  $+140^{\circ}$  an zu schmelzen, indem es eine braune Farbe annimmt und sich theilweise zu sublimiren scheint, wenigstens sind in dem oberen Theil der Röhre mikroskopische rhombische Krystalle zu bemerken, im Uebrigen entwickelt es saure Dämpfe und lässt eine völlig verbrennbare Kohle zurück.

Es löst sich kaum etwas in Wasser, dagegen mehr oder weniger reichlich in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzin und am reichlichsten in Chloroform und eine gesättigte Lösung in Chloroform wird durch Aether gefällt. Unlöslich ist es in Glycerin, so wie im leichten und schweren Petroleum.

Salpetersäure löst es einfach und ohne alle Färbung auf. — Das Verhalten beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure ist nicht angegeben worden.

Es löst sich in verdünnter Phosphorsäure und färbt sich die Lösung beim Verdunsten bei einem gewissen Grade der Concentration *violett*, welche Färbung für das Aconitin sehr charakteristisch ist, wie auch schon Otto angibt.

Mit Schwefelsäure erfährt es eine ähnliche Färbung, welche dieselbe jedoch auch mit anderen Basen erzeugt.

Die Lösung des neutralen salpetersauren Aconitins in Wasser zeigt folgende Reactionen:

*Fixe Alkalien* fällen daraus das Aconitin in Gestalt eines weissen gelatinösen Magma's, welches von unreinem Aconitin aber gefärbt ist.

*Ammoniakliquor* verhält sich ähnlich, fällt aber zuweilen, namentlich eine Lösung des salzsauren Salzes, nur langsam, und aus einer warmen Lösung zuweilen krystallinisch.

*Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali* geben weisse im Ueberschuss unlösliche Niederschläge, die aber bei Gegenwart von Weinsäure in verdünnter Lösung nicht entstehen. Aus einer concentrirten Lösung tritt das sich ausscheidende Aconitin in Krystallen auf.

*Phosphorsaures Natron, Bleizucker, Bleiessig, Gallussäure und Pyrogallussäure* geben keine Fällungen.

*Pikrinsalpetersäure* bringt langsam einen gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniakliquor auflöst.

*Gerbsäure* erzeugt einen reichlichen weissen Niederschlag, der sich in angesäuertem Wasser nicht löst.

*Goldchlorid und Platinchlorid* bringen gelblich weisse Niederschläge hervor, die sich in Alkohol aber nicht in Wasser auflösen.

Eine Lösung von *Jod* und von *Kaliumjodid* bringen kermesbraune Niederschläge hervor, und kann das letztere als ein chemisches Antidot gegen Aconitin angesehen werden.

*Schwefelcyankalium* bewirkt nach kurzer Zeit einen mikroskopisch krystallinischen Niederschlag.

*Kalium-Quecksilberjodid* ist ein äusserst empfindliches Reagens auf Aconitin, indem es selbst in einer Lösung, welche in 20000 Theilen nur 1 Theil Aconitin enthält, noch einem schmutzig oder gelblich weissen Niederschlag hervorruft, der beim Erhitzen schmilzt, grünlich und durchsichtig wird. Dieser Niederschlag (Aconitin-Quecksilberjodid) färbt sich beim Erhitzen in einer Glasröhre vermillonroth, welche Farbe durch Wasser theilweise verschwindet, aber durch starke Ansäuerung wieder erscheint; bei stärkerer Hitze entwickelt er sehr übelriechende und an Kakodyl erinnernde Dämpfe, woraus sich in dem oberen kalten Theil der Röhre kleine farblose, nadelförmige Krystalle condensiren. Mit Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure färbt sich Aconitin-Quecksilberjodid gelb und dann beim Erwärmen roth. Salpetersäure färbt das Doppeljodid rothbraun ins Ziegelrothe übergehend.

Mit den meisten Säuren bildet das Aconitin leicht krystallisirbare *Salze*, wenn die Lösungen ganz neutral hergestellt werden, während ein Ueberschuss an Säure die Krystallisation derselben verhindert.

*Schwefelsaures Aconitin* wird erhalten, wenn man verdünnte Schwefelsäure in gelinder Wärme völlig mit Aconitin sättigt, einen Ueberschuss davon abfiltrirt und das Filtrat in sehr gelinder Wärme verdunstet. Es bleibt dann als eine etwas glasige Masse zurück, die unter einem Mikroscope als eine verworrene, aus dünnen Nadeln bestehende Krystallisation erscheint, und nicht zerfliesslich ist.

*Salzsaures Aconitin* wird in ähnlicher Weise mit Salzsäure bereitet und bildet rhombische Krystalle, die um so regelmässiger ausfallen, je langsamer die Lösung verdunstet. Es ist ebenfalls nicht zerfliesslich.

*Salpetersaures Aconitin* erhält man in gleicher Weise durch Sättigen einer verdünnten Salpetersäure und Verdunsten in sehr

gelinder Wärme. Es bildet feine rhombische oder kurze prismatische Krystalle, welche ein wenig effloresciren und sich im polarisirten Lichtstrahl lebhaft färben. Dieses Salz ist etwas weniger löslich als die beiden vorstehenden, und seine Lösung reagirt völlig neutral, wodurch es sich besonders zu subcutanen Einspritzungen eignet, und empfiehlt Duquesnel gerade dieses Salz vorzugsweise zu medicinischen Anwendungen, weil es so leicht in seiner Zusammensetzung scharf begrenzt dargestellt werden kann, weil es ferner durch wiederholte Umkrystallisierungen und durch Behandlung mit Thierkohle leicht rein und *unverändert* erhalten wird, und weil es sich unverändert aufbewahren lässt.

Dieses Salz kann auch aus dem mit Aether von dem Alkoholextract erhaltenen Auszuge directer dargestellt werden, wenn man nämlich wiederholt mit einem in Salpetersäure getauchten Glasstabe rührt; diese Säure vereinigt sich dann mit dem Aconitin darin, und da das salpetersaure Aconitin in Aether unlöslich ist, so scheidet es sich dabei in dem Maasse seiner Bildung und schliesslich vollständig ab, und zwar farblos, neutral und mikroskopisch krystallinisch. Mit anderen Aconitinproben des Handels konnte Duquesnel in dieser Weise nur amorphe Ausscheidungen erhalten (wahrscheinlich weil sie durch ihre Bereitungsweise mehr oder weniger verändert und auch wohl unrein waren, indem sich nach den Mittheilungen im vorigen Jahresberichte das Aconitin ja so leicht verändert).

*Aconitsaures Aconitin* wird zwar durch Sättigen einer Lösung der bekanntlich ebenfalls im Aconitum vorkommenden Aconitsäure mit Aconitin und Verdunsten gebildet und erhalten, aber auch nach völliger Sättigung der Säure nur sehr schwierig krystallisirt, daher gewöhnlich nur als eine gummiähnliche Masse, die auch beim Ueberschuss an Säure nicht zerfliesslich ist. Chloroform löst das neutrale aconitsaure Aconitin leicht auf, lässt aber etwa vorhandene und darin unlösliche überschüssige Aconitsäure ungelöst zurück, während Aether umgekehrt die Aconitsäure leicht aber das neutrale aconitsaure Aconitin so schwierig auflöst, dass es derselbe aus einer Lösung in Chloroform theilweise ausfällt. Duquesnel betrachtet es daher noch nicht als entschieden, dass das Aconitin in der Wurzel frei vorkomme, weil Chloroform und Aether, welche im Allgemeinen nur Alcoloide lösen, aus der Wurzel sowohl das Aconitin als auch die wahrscheinlich in der Pflanze vorkommende Verbindung desselben mit Aconitsäure ausziehen.

*Jod-Aconitin.* Setzt man zu der Lösung des Aconitins in Alkohol eine kleine Menge von Jodtinctur, so färbt sich die Mischung grünlich und Wasser scheidet dann einen krystallinischen Körper daraus ab, wodurch dieselbe milchig trübe wird. Schüttelt man sie nun mit Aether, so wird sie klar und beim ruhigen Stehen in 2 Schichten getrennt, wovon die *obere* ätherische beim Verdunsten das im Ueberschuss vorhanden gewesene Aconitin unverändert zurücklässt, während die *untere* wässrige beim vorsichtigen Verdunsten kurze zu Büscheln gruppirte und an den Enden

zweiflächig zugespitzte prismatische Krystalle liefert, welche im polarisirten Lichte lebhaft gefärbt erscheinen und Jod enthalten, aber Duquesnel überlässt es zukünftigen Versuchen zu entscheiden, ob sie ein wahres Substitutions-Product, d. h. ein Jod-Aconitin oder nur einfach jodwasserstoffsäures Aconitin sind. — Wird dagegen zu der Lösung des Aconitins in Alkohol ein Ueberschuss von der Jodtinctur gesetzt, so erzeugte sich ein brauner, amorpher und in Aether unlöslicher Körper, der vielleicht ein Bijod-Aconitin ist.

**Brom-Aconitin.** Unter ähnlichen Umständen, wie mit Jod, bildet Bromwasser in der Lösung des Aconitins in Alkohol eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten bromwasserstoffsäures Aconitin oder eines Derivats davon in rhombischen Krystallen liefert, während mit einem Ueberschuss von Brom verlängerte Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung erhalten werden. Die Natur beider Producte muss noch durch weitere Versuche ermittelt werden.

Endlich so hat Duquesnel zwei Reihen vergleichender Versuche mit 1) seinem eignen krystallisirten Aconitin, 2) mit dem nach dem französischen Codex bereiteten Aconitin, 3) mit deutschen Aconitin von Merck, 4) mit dem amorphen Aconitin des französischen Handels und 5) mit Hübschmann's Napellin über die physiologischen Wirkungen durch subcutane Einspritzungen bei ausgewachsenen Sperlingen ausgeführt mit Resultaten, nach deren sein krystallisirtes Aconitin in den giftigen Wirkungen alle genannten Präparate weit übertrifft, selbst das Morson'sche Pseudoaconitin, welches zu prüfen ihm aber nicht zu Gebote stand, und dessen Wirkungswerth er nur nach Hottots Angaben dabei mit abschätzt. (Wäre das letztere ihm aber bei diesen Versuchen wirklich echt zugänglich gewesen, so dürfte er darüber wahrscheinlich wohl ein anderes Urtheil zu fällen veranlasst worden seyn.)

Es starb nämlich der Sperling nach der Einspritzung eines halben Milligramms von 1) in einer Minute, von 2) in 15 Minuten, von 3) in  $1\frac{1}{4}$  Stunde, von 4) in 2 Stunden, und von 5) starb der Sperling nicht, wiewohl er in einen tiefen Schlaf verfiel. — Vergl. S. 150 dieses Berichts.

**Chininum.** Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 136) hat einige Reactionen des *Chinins* genauer studirt und zwar zunächst die, welche in letzterer Zeit

die *Thalleiochin-Reaction* genannt worden ist und worüber in den Jahresberichten für 1850 S. 103; für 1853 S. 110; für 1854 S. 143 und für 1861 S. 157 speciellere Nachrichten vorliegen. Flückiger erklärt sie für eine der werthvollsten Reactionen, indem die prachtvolle grüne Färbung durch Chlor und Ammoniak noch in sehr verdünnten Lösungen und zwar in solchen erst recht rein und schön auftrate, aber er hat sie in practischer Beziehung keineswegs sehr empfindlich befunden, indem man dadurch nach seinen Versuchen nur  $\frac{1}{4000}$  Chinin sicher und  $\frac{1}{5000}$  nicht immer

sicher erkennen kann, weil gewisse noch unbekannte Fehler in der Operationsweise die grüne Färbung im letzteren Falle zuweilen gar nicht zum Vorschein kommen lassen. Es gelang ihm nicht, eine grüne Färbung noch hervorzubringen, wenn die Flüssigkeit nur  $\frac{1}{20000}$  Chinin enthält und klar und farblos ist, wie Kerner (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 135) in 25 bis 30 C.-M. langen Röhren bei auffallendem Lichte beobachtet zu haben angibt, wiewohl derselbe gleichwie auch Schwengers die Färbung bei einem Harn, wenn dieser weniger als  $\frac{1}{1000}$  Chinin enthielt, nicht mehr deutlich zu erkennen im Stande war.

Am schönsten fällt die grüne Färbung aus, wenn die Lösung so verdünnt ist (1 Theil Chinin in 1000 bis 1200 Th. Wasser) dass durch das Ammoniak weder das Chinin noch das daraus entstandene Thalleiochin gefällt werden kann, weil festes Thalleiochin oft graue oder röthliche Farbentöne zeigt, und wenn man der verdünnten Lösung ohne Schütteln  $\frac{1}{10}$  ihres Volums gutes Chlorwasser zusetzt, dann 1 Tropfen Ammoniakliquor hineinfallen lässt und nun erst die Mischung der 3 Flüssigkeiten durch leichte Bewegung des Glases und nicht durch heftiges Schütteln bewirkt. Während das Thalleiochin selbst ziemlich beständig ist, so geht doch die dadurch bedingte grüne Färbung in der verdünnten Flüssigkeit rasch vorüber.

Flückiger hat auch versucht, das Chlor zu dieser Reaction durch Brom zu ersetzen und zwar bei verdünnten Lösungen mit Erfolg, indem die Empfindlichkeit der Reaction sich weiter erstreckt und die grüne Färbung sich beständiger zeigt, in Folge dessen man also anstatt Chlor zweckmässiger Brom für die Reaction verwendet, indem man damit die blaue Färbung erkennbar hervorbringen kann, selbst wenn in 10000 Theilen einer Lösung nur 1 Theil Chinin vorhanden ist. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Brom in der Lösung von Chininsalzen einen weissen Niederschlag hervorbringt, selbst noch wenn 1500 Theile der Lösung nur 1 Theil Chinin enthalten, und dass diese Trübung die grüne Färbung der Flüssigkeit verhindert oder doch beeinträchtigt, daher man zweckmässiger das Chinin nicht fällende Chlor bei concentrirten Lösungen und das Brom bei sehr verdünnten Lösungen anwendet. Um nun die grüne Färbung durch Brom auch sicher zu erzielen, füllt man eine Proberöhre nur bis zu  $\frac{1}{5}$  ihrer Länge mit der chininhaltigen Flüssigkeit, hält über dieselbe die offene Mündung einer kleinen Flasche mit Brom, so dass nur Bromdampf daraus in der Proberöhre zu der Chininlösung ohne alles Schütteln hinabfließen kann, bis die oberste Schicht derselben gelblich geworden und oben darüber noch Bromdämpfe zu sehen sind, die untere Schicht der Chininlösung aber noch farblos erscheint. Diese Bromirung muss rasch ausgeführt werden, und es ist wichtig zu beachten, dass die grüne Färbung sowohl bei einem Ueberschuss als auch einem Mangel an Brom ausbleibt, gleichwie solches auch mit Chlor der Fall ist, in Folge dessen die Hervorbringung der grünen Farbe sowohl mit Chlor als auch mit Brom immer einige

Übung voraussetzt. Lässt man nun zu der richtig bromirten Chininlösung einen Tropfen Ammoniakliquor an der Wand der Probirröhre hinabfliessen und neigt man dann dieselbe sanft hin und her, so erhält man eine grüne in blau übergehende Schicht von einer weit tieferen Färbung als mit Chlor, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine  $\frac{1}{4000}$  Chinin enthaltende Lösung vergleichend mit Chlor und mit Brom unter den für beide angeführten Umständen behandelt.

Die *dunkelrothe Färbung* durch Chlorwasser und Kaliumeisen-cyanür oder Kaliumeiscyanid, welche von Vogel entdeckt und darauf mehrseitig nachgeprüft und besprochen worden ist (Jahresb. für 1850 S. 103; für 1855 S. 118 etc.), konnte Flückiger nur noch erkennen, wenn sich 1 Theil Chinin in 2500 Theilen Wasser aufgelöst befand, aber nicht mehr, wenn der Gehalt geringer war. Diese Reaction steht also der Thalleiochin-Reaction nach. Sie kann nach den Versuchen von Flückiger ebenfalls auch durch Brom (anstatt Chlor) hervorgerufen werden, aber ohne auffallende Steigerung ihrer Empfindlichkeit.

Den *bitteren Geschmack* fand Flückiger in Chininlösungen völlig verschwunden, wenn die Verdünnung so weit getrieben wurde, dass 100000 Theile der Flüssigkeit nur 1 Theil Chinin enthielten.

Das *Schillern* (Fluorescenz), welches bekanntlich die Lösung von schwefelsaurem Chinin in Wasser darbietet, hat Flückiger dieses Mal nicht so weit sich erstreckend gefunden, wie er früher annehmen zu können glaubte (Jahresb. für 1862 S. 159), indem er damals das Schillern noch völlig deutlich beobachtete, wenn er 1 Theil schwefelsaures Chinin in 200000 Theilen Wasser aufgelöst hatte, und unter gewissen Verhältnissen selbst noch, wenn 1 Theil des Chininsalzes in 500000 Theilen Wasser aufgelöst worden war. Dieses Mal hat er die Grenze des Schillerns nicht genau ermittelt, sondern nur noch hinzugefügt, dass zur Hebung dieser optischen Eigenschaft die Lösung des schwefelsauren Chinins farblos und mit Schwefelsäure sauer gemacht angewandt werden müsse. Ueber diese Eigenschaft wird gleich nachher noch ein Weiteres von Kerner vorkommen.

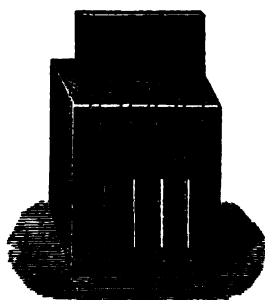
Bei allen diesen Versuchen hat Flückiger ein von ihm geprüftes und völlig rein befundenes schwefelsaures Chinin angewandt, darin 73,55 Proc. reines Chinin angenommen und hiernach den Gehalt an Chinin in den den Prüfungen unterworfenen Flüssigkeiten berechnet (S. auch den Artikel „Morphinum“ S. 353 dieses Berichts.)

Kerner (am angef. O. S. 135 etc.) hat die Umstände zu ermitteln gesucht, unter welchen die Erkennung der Fluorescenz des Chinins und anderer Chinabasen bis zur äussersten Grenze getrieben werden kann, und diese so weit hinaus schiebbar befunden, dass man das Schillern als ein der empfindlichsten Kennzeichen für jene Basen ansehen muss, jedoch mit Ausnahme des Cin-



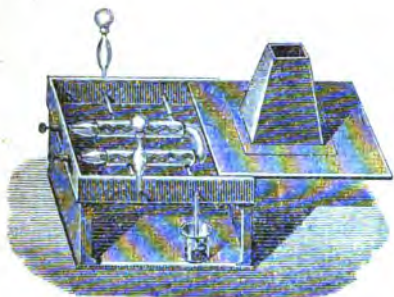
chonidins, Chinamins und Paricins, und dass ich die Angaben darüber ausführlich zu referiren Veranlassung habe.

Die Prüfung einer Flüssigkeit auf ihr Fluorescenzvermögen geschieht am *einfachsten* in der Art, dass man sie in einem hohen Cylinder aus möglichst farblosem Glase von Oben betrachtet; man füllt das Beobachtungsrohr bis auf einige Centimeter vom Rande, umfasst das Gefäss mit der einen Hand über dem Rand der Flüssigkeit, hält das Rohr in vertikaler Richtung gegen ein Fenster und sieht von Oben durch die Flüssigkeitssäule auf einen dunklen Untergrund, indem man die andere hohle Hand als Ocular benutzt, um von dem Auge den Eindruck eines fremden Lichts fern zu halten. Mit der Länge der Flüssigkeitsschicht wächst die Intensität der Reaction und hat auch die Form des Bodens der Röhre einigen Einfluss darauf, indem flache und concave Böden, wie sie die gewöhnlichen Probirröhren haben, besser sind, wie convexe Einstülpungen. Bleiben Zweifel übrig, ob in einem gegebenen Falle noch Fluorescenz stattfindet, so betrachtet man die Flüssigkeit gleichzeitig mit einer daneben gehaltenen gleich hohen Schicht von destillirtem Wasser. Umgekehrt lassen sich auch durch Vergleichung einer gefundenen Fluorescenz mit der von Lö-

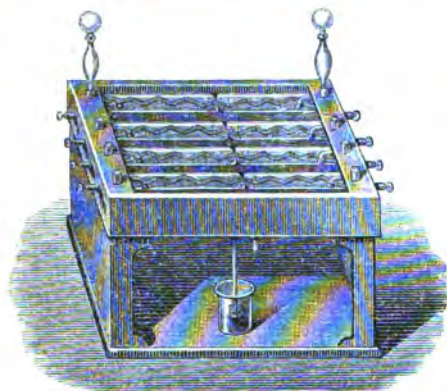


sungen mit bekanntem Gehalte approximativ - quantitative Schätzungen vornehmen. Will man sich auf Beobachtungen im *Tageslichte* beschränken, so lässt man sich einen im Innern geschwärzten Holzkasten mit Schiebdeckel anfertigen, wie ihn der hier nebenstehende Holzschnitt darstellt und der als Träger einer Reihe von Proberöhren dient; zieht man den Deckel in die Höhe bis an das Niveau der Lösungen und hält den Kasten mit der offenen Seite gegen ein Fenster, so lässt sich hinter dem aufgezogenen Schieber die Reaction einer Reihe von Lösungen leicht übersehen und vergleichen.

Weit zuverlässiger und schärfer kann jedoch die optische Erscheinung wahrgenommen werden, wenn man sich des jederzeit anwendbaren elektrischen \*Lichtes bedient, und hat Kerner zu diesem Zwecke sogenannte *Fluoroscope* construiert, die sich leicht handhaben und zu jeder Art von Fluorescenz-Analyse anwenden lassen, und deren Einrichtung aus den folgenden Holzschnitten leicht klar wird. Sie sind innen geschwärzte Etuis mit Geissler'schen Röhren, deren Caoutchoucverbindungen mit den Aussenseiten eine leichte Füllung durch Aufsaugen mit Kugelpipetten und Entleerung gestatten. Die Beobachtung der Farben-Erscheinung geschieht durch pyramidale Trichter, durch welche ausschliesslich derjenige Theil der Röhren, wo die Reaction stattfindet, in Sehweite und unabhängig von äusseren Lichteindrücken ins Gesichtsfeld tritt.



Bei dem hierneben in Holzschnitt dargestellten *Fluoroscope* füllt man den einen Schenkel der U förmigen Röhre mit der zu prüfenden Flüssigkeit, den anderen mit Auflösungen von bekanntem Gehalt (und beziehungsweise mit reinem Wasser).



Das ferner hierneben im Holzschnitt vorgestellte Fluoroscop (mit weggelassenem Beobachtungstrichter) enthält ein System von 4 Röhren mit verschiedenem Lichte (*violettem* in farbloser Spirale, *weissem* in farbloser Spirale, *violettem* in farbloser Spirale und *weissem* in grüner Spirale) und 8 Abtheilungen zum Einfüllen der Lösungen. Da nicht jedes Auge für alle Farben-Üebergänge gleich empfind-

lich ist, so kann man sich bei diesem Fluoroscope dasjenige Licht wählen, bei dem man eine ganz schwache Fluorescenz noch am deutlichsten wahrnimmt, und lassen sich auch durch einen starken Funken-Inductor 8 Flüssigkeitsbehälter auf einmal beleuchten, was die vergleichende Beobachtung weit bequemer macht.

Mit diesem Apparate hat die Fluorescenz-Analyse, abgesehen von der Unabhängigkeit vom Tageslichte, den Vortheil, dass ganz kleine Mengen von Flüssigkeiten, z. B. 15 bis 30 Cub.-Centim. zur Prüfung ausreichen. Kerner hat nun gefunden:

1) dass die Fluorescenz vom *Chinin*, *Chinidin* und dem *Chinoidin* noch beobachtet werden kann a) bei Tageslicht, wenn die Lösungen davon 1 Theil in 500000 Theilen und b) im Fluoroscope (je nach der Stärke des Inductors), wenn die Lösungen davon 1 Theil in 2000000 bis 8000000 Theilen enthalten,

2) dass die Fluorescenz vom *Cinchonin* sowohl bei Tageslichte als auch im Fluoroscope höchstens bis zu einer Verdünnung von 1 : 40000 bis 50000 noch erkannt werden kann, und

3) dass dem *Cinchonidin* die Fluorescenz vollständig mangelt und eben dadurch die absolute Reinheit desselben, welche nur durch eine sehr umständliche Behandlung zu erreichen ist, constatirt werden kann.

Bei dem *Paricin* von Winkler (Jahresber. für 1870 S. 143) hat Kerner ebenfalls kein Fluorescenz-Vermögen bemerken kön-

nen, und ist S. 120 dieses Berichts mitgetheilt worden, dass solches nach Hesse auch bei dem von ihm entdeckten *Chinamin* der Fall ist.

Auf die Intensität der Fluorescenz haben Qualität und Quantität der mit den Chinabasen verbundenen Säuren einen wesentlichen Einfluss, der bei Versuchen darüber wohl zu berücksichtigen ist. Im Allgemeinen wirken organische Säuren schwächer als Mineralsäuren, und heben unter den letzteren die Wasserstoffsäuren (z. B. Salzsäure) die Fluorescenz völlig auf, mögen diese mit den Basen zu neutralen Salzen verbunden seyn oder fluorescirenden Salzen überschüssig zugesetzt werden, und ist die Fluorescenz durch nicht zu viel Salzsäure aufgehoben, so kann sie durch einen reichlichen Zusatz von Salpetersäure, wiewohl nicht ganz bis zu der früheren Intensität wieder hervorgerufen werden. Schwefelsäure wirkt allerdings sehr kräftig, namentlich wenn man damit die Lösung der schwefelsauren Salze sauer macht, aber am kräftigsten ruft Salpetersäure die Fluorescenz hervor, daher man diese Säure zu Versuchen darüber den Vorzug zu geben hat, zumal dieselbe nicht leicht eine Trübung hervorbringt, und opalescirende Flüssigkeiten zu Fluorescenz-Versuchen durchaus ungeeignet sind, und da auch das quantitative Verhältniss der anwesenden Säuren auf die Intensität der Fluorescenz nicht ohne Einfluss ist, so macht man zweckmässig die Verdünnungen nicht mit reinem Wasser, sondern mit einem Wasser, welches etwa 10 C.-C. Salpetersäure im Liter enthält. Eine erhöhte Temperatur schwächt die Fluorescenz und kann dieselbe bei sehr verdünnten Lösungen ganz aufheben.

Kerner gibt dann ein ganz specielles Verfahren an, wie man Chinin im Harn und in Extracten auffinden und durch den Fluoroscop constatiren kann, worauf ich aber hier als der Pharmacie nicht angehörig nur hinweisen kann.

*Chininum sulphuricum.* Nachdem Biel (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 367) das *schwefelsaure Chinin* (in Zimmer'scher Verpackung ohne nachweisliche Verletzung) einmal mit 10 Proc. verwittertem Glaubersalz verfälscht befunden hatte, hat er sich mit den zur Prüfung dieses Chininsalzes angegebenen Methoden beschäftigt und dabei die von Mann (Jahresber. für 1863 S. 144) und von Kerner (das. für 1862 S. 161) für die Praxis als vollkommener geeignet erkannt, wie die von Liebig (bekanntlich mit Aether und Ammoniakliquor) und von Delffs (Jahresber. für 1866 S. 272), und er verfährt bei der Prüfung nach Mann in folgender Art:

a. 1 Theil schwefelsaures Chinin wird in einer Probirrhöhre mit möglichst wenig Schwefelsäure in Wasser gelöst, die Lösung mit 12 Theilen Aether und 2 Theilen Ammoniakliquor gehörig durchgeschüttelt: eine weisse Trübung und ein krystallinischer Niederschlag zeigen *Cinchonin* an

b. 1 Theil des schwefelsauren Chinins wird bei  $+15^{\circ}$  mit 20 Theilen einer Lösung von Seignettesalz (1:10) in einem Mör-

ser verrieben, dann in eine Probirrhöhre filtrirt und 5 Theile des Filtrats mit 1 Theil reinem Ammoniakliquor von 0,96 sp. Gewicht vermischt und durchgeschüttelt: eine weisse Trübung weist einen Gehalt von  $\beta$  Chinidin aus.

c. Der mit der Seignettesalzlösung erschöpfte Rückstand wird endlich mit 20 Theilen Glaubersalzlösung 1:3 behandelt, dann filtrirt und 5 Theile des erhaltenen Filtrats mit 1 Theil Ammoniakliquor vermischt: eine weisse Trübung gibt nun Cinchonidin zu erkennen.

Das Verfahren von Kerner gründet sich dagegen bekanntlich auf die sehr ungleiche Menge eines Ammoniakliquors von 0,92 spec. Gewicht, welche zur Fällung und Wiederauflösung von 1 C.-C. einer kalt gesättigten Lösung der schwefelsauren Salze von den verschiedenen Chinabasen erforderlich ist. Die folgende Uebersicht gibt Kerner's Versuchsergebnisse an, worin die zweite Zahlenreihe die Löslichkeit der schwefelsauren Salze in Wasser ausdrückt:

	Löslichkeit	Ammoniakliquor
1 C.-C. Chininlösung	1:750 bedarf $\frac{4}{5}$ bis	1 C.-C.
1 „ $\alpha$ Chinidinlösung	1:225 „ dagegen	10,7 „
1 „ $\beta$ Chinidinlösung	1:112 „	14,3 „
1 „ $\gamma$ Chinidinlösung	1:205 „	10,9 „
1 „ Cinchoninlösung	1:54 „	30,0 „
1 „ Cinchonidinlösung	1:110 „	16,0 „

Bei seinen in dieser Art angestellten Prüfungen des schwefelsauren Chinins im reinen und im absichtlich mit gewissen Mengen von den schwefelsauren Salzen der übrigen Basen versetztem Zustande bekam Biel nun folgende Resultate:

a. Vom reinen *Chininum sulphuricum* bedurften 5 C.-C. der kalt gesättigten Lösung in Wasser nur 4 C.-C. Ammoniakliquor ( $1:\frac{4}{5}$ ) von angeführter Stärke, um gefällt und wieder aufgelöst zu werden, und um dann auch lange klar zu bleiben.

b. 5 C.-C. der kalt gesättigten Lösung einer Mischung von 10 Theilen reinem schwefelsauren Chinin und 1 Theil  $\beta$  Chinidin *sulphuricum* blieb auf Zusatz von 5 C.-C. Ammoniakliquor stark trübe, weitere 4 C.-C. des letzteren lösten den Niederschlag, aber nach 2 Minuten erschien wieder ein krystallinischer Niederschlag, der sich erst in noch 10 C.-C. Ammoniakliquor löste.

c. 5 C.-C. der kalt gesättigten Lösung einer Mischung von 10 Theilen reinem schwefelsauren und 1 Theil Cinchonidin *sulphuricum* bleiben nach Zusatz von 5 C.-C. Ammoniakliquor opalescirend, weitere 3 C.-C. davon lösten die gebliebene Trübung, aber nach 5 Minuten erschien wieder ein stärkerer Niederschlag.

d. 5 C.-C. der kalt gesättigten Lösung einer Mischung von 10 reinem schwefelsauren Chinin 1 und Theil Cinchonin *sulphuricum* gaben mit 5 C.-C. Ammoniakliquor einen starken flockigen Niederschlag, der kaum erst nach einem Zusatz von 200 C.-C. Ammoniakliquor aufgelöst wurde.

Die Annahme von Kerner, dass 3 Chinidin-Formen existiren, scheint Ref. jedoch noch keineswegs als sicher erwiesen.

Ein Reisender endlich hatte Heintz (Archiv der Pharmacie CXIX, 220) ein reines *schwefelsaures Chinin* von Zimmer und ein billigeres angeblich nur Spuren von Cinchonin etc. enthaltenes Präparat offerirt aber, ungeachtet das erstere bei ihm bestellt worden war, doch ein Präparat geliefert, worin Heintz 8 Procent fremder Stoffe fand. In Folge eines Protest bekam derselbe dann ein reines Chininsalz mit dem entschuldigenden Bemerkten, dass sich der Magaziner vergriffen habe. Heintz räth daher, dass man auch dieses Präparat nicht bloss auf Versicherungen hin in Apotheken aufnehmen, sondern immer erst sorgfältig prüfen möge, wozu er das Verfahren von Kerner (Jahresber. für 1862 S. 161) empfiehlt, worüber Ludwig in einer angehängten Notiz bemerkt, dass Dr. O. Hesse dasselbe für das beste erklärt habe. Die Prüfung findet Heintz selbst bei einem von Dr. Zimmer direct und mit dem Privatsiegel desselben versehenen schwefelsaurem Chinin nicht ganz überflüssig, wie wohl man damit ziemlich sicher gehe.

Bei dieser Gelegenheit rechnet Heintz heraus dass, wenn man doch (natürlich unrechtllicherwese) ein so unreines Präparat führen wolle, wie ihm zugesandt worden war, dasselbe um 1 bis 2 Thaler pro Pfund billiger, als es der Droguist offerirte, erhalten werden könne, wenn man reines schwefelsaures Chinin und das unverhältnissmässig wohlfeilere schwefelsaures Cinchonin gesondert einkaufe und z. B. 95 Theile des ersteren mit 5 Theilen des letzteren vermische.

*Cinchoninum.* Die Löslichkeit des *Cinchonins* in absolutem Alkohol und in absolutem Chloroform, so wie in Gemischen von beiden bei  $+17^{\circ}$  ist von Oudemans d. J. (Zeitschrift für analyt. Chemie XI, 289) mit Vermeidung aller Fehlerquellen (vgl. S. 350 dieses Berichts) genau ermittelt worden.

Nach diesen Versuchen bedarf 1 Theil Cinchonin bei  $+17^{\circ}$  zur Lösung 128 Theile *absolutem Alkohol* und 356,5 Theile *Chloroform*. Dagegen lösen:

	Chloroform.	Alkohol.	Cinchonin.
6,0596 Theile eines Gemisches von	9,1 und	90,9%	0,0664 Th.
6,3844 " " "	22,4 "	77,6 "	0,0810 "
7,1600 " " "	35,1 "	64,9 "	0,1314 "
7,7034 " " "	52,3 "	47,7 "	0,2531 "
6,6845 " " "	65,1 "	34,9 "	0,3226 "
6,7599 " " "	72,6 "	27,4 "	0,3827 "
5,7864 " " "	77,2 "	22,8 "	0,3392 "
5,3448 " " "	81,8 "	18,2 "	0,3106 "
6,6491 " " "	92,9 "	8,8 "	0,2749 "
6,6187 " " "	98,1 "	1,9 "	0,0855 "

Berechnet man diese directen Bestimmungs-Mengen eben so, wie solches Ref. vorhin für reinen Alkohol und reines Chloroform gethan hat, auf 1 Theil Cinchonin, so weist eine Vergleichung aus, dass der Alkohol einen bedeutenden Einfluss auf die Löslichkeit des Cinchonins in Chloroform ausübt, indem z. B. ein Gemisch

von 4 Theilen Alkohol und 1 Theil Chloroform das Maximum von Cinchonin auflöst, nämlich 7 Mal so viel wie reiner absoluter Alkohol und 4 Mal so viel wie reines Chloroform, und haben die grossen Verschiedenheiten, welche zwischen den Resultaten von Pettenkofer (Jahresb. für 1858 S. 144) und von Oudemans über die Löslichkeit des Cinchonins in Chloroform stattfinden, wahrscheinlich in der nicht völligen Reinheit dieses Lösungsmittels ihren Grund. Dagegen stimmen die Angaben von Hesse über die Löslichkeit in Alkohol so ziemlich mit Oudemans's Angaben, wenn man berücksichtigt, dass Hesse (Jahresber. für 1862 S. 166) einen nur 78procentigen Alkohol anwandte. (Vergl. S. 350 dieses Berichts.)

*Caffeinum.* Für die Bereitung des *Caffeins* (Guaranins) aus der Guarana-Pasta hat Williams (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 226) das folgende Verfahren zweckmässiger und practischer, wie das von Stenhouse, befunden:

Die Guarana-pasta wird zu einem feinen Pulver zerrieben, das Pulver mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts gelöschtem Kalk vermischt, das Gemisch mit Wasser durchfeuchtet, nach 1 bis 2 stündigem Stehen bei mässiger Wärme völlig ausgetrocknet und dann durch wiederholtes Auskochen mit Benzol bis zur Erschöpfung ausgezogen. Von den vermischten und filtrirten Auszügen wird das Benzol abdestillirt und durch nachheriges Erhitzen auf einem Wasserbade vollständig weggedunstet, das rückständige Liquidum durch ein genässtes Filtrum filtrirt (um ausgeschiedenes fettes Oel davon abzuscheiden) und das Filtrat zum Krystallisiren verdunstet, wobei das Caffein schon so weiss und rein anschiesst, dass es keiner weiteren Reinigung mehr bedarf.

Williams hat die so erhaltene Base in Wasser leichter löslich und nicht ganz so bitter schmeckend befunden, wie das *Caffein* aus Caffee und das *Thein* aus Thee, und er scheint geneigt zu seyn, das *Guaranin* als davon verschieden zu betrachten. (Vergl. S. 85 dieses Berichts.)

Ueber die *Guarana* selbst hat Fristedt (Upsala Läkereförnings Förhandlingar VII, 425) einen interessanten Vortrag gehalten, worin er die Geschichte, Gewinnung und den Gebrauch derselben abhandelt.

*Piperinum.* Die Abscheidung des *Piperins* aus nicht näher bezeichneten Substanzen und Constaturirung desselben durch Reactionen ist von Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 1) ermittelt worden:

Der weingeistige eingetrocknete Auszug der mit Bleioxydhydrat behandelten Masse wird in einem Kölbchen mit einigen Tropfen einer 40procentigen Salpetersäure befeuchtet, bis zum Eintritt einer Reaction gelinde erwärmt, nach dem Erkalten wiederum mit einigen Tropfen Salpetersäure bis zum Eintritt einer Reaction erwärmt, und diese Behandlung so oft wiederholt, bis sich das Piperin in eine dunkle Masse verwandelt hat, welche in Gestalt von



Tröpfchen in der erwärmten Flüssigkeit umherschwimmt. Nach dem Erkalten setzt man 10 bis 15 Tropfen Kalilauge hinzu, erhitzt zum Kochen und leitet den sich entwickelnden Dampf in Wasser, von dem er mit solcher Heftigkeit absorbiert wird, dass das Leitungsrohr nur das Niveau des Wassers berühren darf. Das mit dem Dampf imprägnirte Wasser zeigt dann eine alkalische Beschaffenheit, den Geruch nach Ammoniak und Pfeffer, setzt auch, wenn es hinreichend gesättigt war, farblose nadelförmige Krystallchen ab, und gibt folgende Reactionen:

Durch *Kaliumbiodat* erzeugt es einen dunkelbraunen Niederschlag, und *Phosphormolybdänsäure* eine hellgelbe Fällung, welche sich in Ammoniakliquor klar und mit hellblauer Farbe auflöst; durch *Kalium-Cadmiumjodid* entsteht eine gelatinöse und durch *Kalium-Quecksilberjodid* eine weisse Fällung, die sich in verdünnter Schwefelsäure auflöst und daher mit beiden Reagentien nicht entsteht, wenn man das Wasser mit der Schwefelsäure vorher angesäuert hat; durch *Quecksilberchlorid* bildet es einen weissen Niederschlag, aber durch *Platinchlorid*, *Goldchlorid* und *Schwefelcyankalium* wird es nicht gefällt; durch *Gerbsäure* entsteht darin eine weisse in Mineralsäuren leicht lösliche Fällung; durch *Pikrinsalpetersäure* wird eine rasch vorübergehende Trübung erzeugt, worauf durch einen starken Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure ein gelber Niederschlag erfolgt; durch *salpetersaures Silberoxyd* bildet sich ein graubräunlicher Niederschlag, der sich in Ammoniakliquor auflöst und damit eine Flüssigkeit liefert, die beim Erhitzen reducirtes Silber abscheidet; *Bromwasser* gibt eine vorübergehende gelbliche Trübung, aber *Phenolwasser* bewirkt keine Veränderung.

*Ureum*. Bei einem nachdenkenden Lesen des Artikels *Sal nativus Urinae* in Boerhaave's „Elementa Chemiae T. II. Processus XCVIII, p. 317“ glaubt Prof. Falck (Archiv der Pharmacie CC, 38) zu der Ueberzeugung gekommen zu seyn, dass der Körper, welchen Boerhaave 1731 aus dem Menschenharn abgeschieden erhalten und *Sal nativus Urinae* genannt habe, nicht, wie allgemein angenommen werde, das „*Sal microcosmicum*“ genannte Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak, sondern wahrer *Harnstoff* gewesen wäre, dass also Boerhaave als der Entdecker desselben betrachtet werden müsse, nicht aber erst Rouelle, welcher ihn übrigens 1773 unrein und 1799 rein darstellte. Bei einer genauen Beurtheilung der Angaben von Boerhaave über die Abscheidung aus ganz frischem und normalem Menschenharn erscheint die Ansicht von Falck wohl ganz gerechtfertigt, was aber doch nicht ausschliesst, dass das genannte Doppelsalz ebenfalls im Harn vorkommen kann, namentlich wenn derselbe nicht mehr ganz frisch behandelt wird. Falck hält es für wichtig und interessant genug, dass dieser fragliche Gegenstand durch gründliche Versuche aufgeklärt werde.

### 3. Eigenthümliche organische Körper.

*Amygdalinum.* Ueber das Vorkommen des *Amygdalins* im Pflanzenreich und über die auf der Nachweisung von Blausäure beruhende Annahme der Gegenwart desselben in Pflanzen ist von Henschen (Upsala Läkareförenings-Förhandlingar VII, p. 412) eine interessante Arbeit ausgeführt und mitgetheilt worden.

Zunächst behandelt er die noch nicht beseitigte Frage, ob man in den bekanntlich häufigsten Fällen, wo wegen zu geringer Mengen eine wirkliche Isolirung des Amygdalins nicht gelingt, wohl aber kleine Mengen von Blausäure, als schon fertig gebildet vorhanden oder erst durch eine geeignete vorherige Behandlung der Pflanzentheile hervorgebracht, stets und zwar im ersteren Falle eine vorhergegangene Erzeugung und im letzteren Falle einen Gehalt von *wahrem* Amygdalin anzunehmen berechtigt sey, oder ob die so nur erkannte Blausäure nicht auch einmal in anderer Weise als aus Amygdalin entstanden seyn könnte, wagt aber nach den zur Zeit erst vorliegenden Resultaten der Versuche von Anderen und von ihm selbst noch keine endgültige Entscheidung darüber auszusprechen, und er erklärt die gewöhnliche Annahme, dass Blausäure in Pflanzen immer eine vorhergehende Erzeugung von Amygdalin voraussetze, ungeachtet ihrer Wahrscheinlichkeit noch keineswegs als völlig erwiesen, namentlich weil Peckolt (wie Henschen jetzt aus dessen im vorigen Jahresberichte S. 4 sub. Nro. 27 aufgeführten Werke p. 72 nachweist) bei 15 Analysen der Wurzel von der *Manihot utilissima*, welche bekanntlich nicht unerheblich Blausäure erzeugt, kein Amygdalin zu isoliren vermocht habe, und weil Ritthausen & Kreussler (Jahresber. für 1870 S. 355) aus Wicken von Attika wohl Blausäure entwickeln und constatiren, aber daraus kein Amygdalin isoliren konnten, sondern dafür einen anderen, dem Asparagin =  $C^{16}H^{32}N^4O^{12}$  ähnlichen Körper von der Formel =  $C^{16}H^{32}N^3O^{12}$  erhalten hätten (dies ist wohl richtig, aber R. & K. haben die durch eine gewisse Behandlung in den Wicken aufgetretene Blausäure keineswegs für ein Product der Zersetzung dieses Körpers, sondern ganz entschieden für das Spaltungsproduct von dem Amygdalin erklärt, welches in einer, der geringen Menge von der erkannten Blausäure entsprechenden Quantität vorhanden gewesen sey, sich aber durch die Isolirungsversuche zersetzt und dadurch der Nachweisung entzogen haben werde).

Wo es glückt, Amygdalin in der krystallisirbaren oder amorphen Form (Jahresber. für 1848 S. 55) nachzuweisen, kann über die Erzeugung gefundener Blausäure aus demselben durch den Einfluss von Emulsin wohl kein Zweifel bleiben, anders liegt aber natürlich die Sache, wo man *nur* kleine Mengen von Blausäure in der Pflanzensubstanz, möge sie darin schon fertig gebildet oder erst künstlich durch sogenannte Gährung erzeugt vorkommen, nachzu-

weisen im Stande ist; sollte man aber in solchen Fällen für die Erzeugung nicht einen Beweis erreichen können, wenn man, wie Winckler für die Constatirung des amorphen Amygdalins es that, neben der Blausäure auch noch Bittermandelöl aufsuchte, dessen Auftreten ja mit dem der Blausäure aus Amygdalin ganz unzertrennlich ist? Das Aufsuchen des Bittermandelöls wird, ungeachtet es sich aus Amygdalin in einer 4 Mal grösseren Gewichtsmenge als Blausäure bildet, gewiss sehr schwierig und um so schwieriger seyn, je geringere Mengen davon vorhanden, weil dasselbe lange nicht so weit reichende kennzeichnende Reactionen besitzt und sich auch leicht verändert.

Die erwähnte zur Erzeugung von Blausäure führende Gährung geschieht am einfachsten und schnellsten auf die Weise, dass man die Pflanzensubstanz fein zertheilt, in einem Kolben mit nicht zu wenig Wasser übergiesst und den lose verkorkten Kolben  $\frac{1}{4}$  bis 1 Stunde lang bei  $+20^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  ruhig stellt, wobei die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. Gewisse grössere Mengen von erzeugter Blausäure geben sich dann schon durch den Geruch zu erkennen, kleinere Mengen aber nicht und kann der Geruch überhaupt nichts entscheiden, wenn andere Riechstoffe vorhanden sind. Zur weiteren Verfolgung kann man dann mit Desaga's und Schaer's Guajacprobe (Jahresber. für 1868 S. 436; für 1869 S. 492; für 1870 S. 571 und für 1871 S. 521) Versuche anstellen, jedoch ebenfalls nur als eine rasch ausführbare Vorprüfung, denn zeigt dieselbe Blausäure nicht an, so kann man unter gewissen Umständen von weiteren Prüfungen auf Blausäure abstehen, weist sie aber auf Blausäure hin, so muss diese endlich aus der Masse isolirt und chemisch constatirt werden. Die Isolirung geschieht dann wie bekannt durch Abdestillation nach dem von Almén (Jahresb. für 1871 S. 521—522) angegebenen Verfahren, und die Constatirung durch die ebenfalls von demselben angegebenen Reactionen.

Durch einen solchen Gährungsversuch hat Henschen nun factisch nachgewiesen, dass auch geprüfte und sicher festgestellte *süsse Mandeln* gegen alle bisherige Annahme ein wenig Amygdalin enthalten und in Folge dessen durch jene Gährung eine entsprechende Menge von Blausäure hervorbringen. Im Vergleich mit den bitteren Mandeln ist der Gehalt jedoch so unbedeutend, dass, wenn man schon mit dem zwanzigsten Theil einer einzigen bitteren Mandel nach der Gährung erzeugte Blausäure sicher constatiren kann, dieses erst mit 30 Grammen süssen Mandeln unzweifelhaft möglich wird.

Hieraus folgt aber ganz augenscheinlich, dass, wenn man bei einer Pflanzensubstanz, welche in Folge eines Mangels an Emulsin durch Gährung allein keine Blausäure entwickelt, eine Emulsion von süssen Mandeln, selbst wenn man sich überzeugt hat, dass die dazu verwandten Mandeln keine bittere waren, nicht mit zu Hülfe gezogen werden darf, wie solches häufig geschehen ist, weil ja auch die süssen Mandeln etwas Amygdalin enthalten, welches

die durch die Emulsion vermeintlich erzielte Blausäure geliefert haben kann, in Folge dessen also die bei früheren Versuchen so erhaltene Blausäure als ein vollgültiger Beweis für das ihr entsprechend angenommene Vorkommen von Amygdalin in der geprüften Pflanzensubstanz nicht angesehen werden kann. Zur Vermeidung solcher Fehler hat nun Henschen bei seinen forschenden Versuchen die wichtige Entdeckung gemacht, dass das Albumin in den Mandeln etc. begleitende Emulsin entweder nicht der alleinige Körper ist, welcher das Amygdalin in Blausäure etc. spaltet, oder sich nicht bloss auf die Amygdaleen beschränkt, sondern dass das Albumin auch in anderen Gewächsen von einem ganz analog wirkenden Proteinstoff, wenn nicht selbst von wahrem Emulsin begleitet wird, was zu ermitteln übrig bleibt. Zu dieser Nachforschung fand sich Henschen durch die Erfahrung veranlasst, dass auch Wicken auf eigne Kosten, wie oben angegeben worden, Blausäure bei ihrer Gährung entwickeln, derentwegen sie aber bei den vorhin berührten Versuchen nicht mit zu Hülfe gezogen werden können. Dagegen hat nun Henschen gefunden, dass das Mehl von Roggen, Waizen und Erbsen für sich allein bei einer Gährung keine Blausäure entwickelt, dass es dieses aber thut, wenn man es mit Amygdalin versetzt der Gährung überlässt, und dass man also jene 3 Mehlsorten, am zweckmässigsten wohl die von Waizen oder Roggen, anstatt der zweifelhaften Resultate gebenden Mandelemulsion, bei derartigen Gährungsversuchen sicher mit zu Hülfe ziehen kann.

Unter Beobachtung der im Vorhergehenden entwickelten Regeln hat nun Henschen, ausser aus den süssen Mandeln, mehr oder weniger Blausäure erhalten und constatirt aus:

*Amygdalus nana* und zwar aus allen Theilen und am meisten aus den Fruchtkernen derselben.

*Pyrus Malus*, wenigstens aus den Samenkernen dieses Baumes aber nicht aus den Blättern, Knospen und Zweigen desselben.

*Pyrus communis*, wenigstens aus den Samenkernen, aber nicht aus den Blättern des Birnbaums.

*Pyrus Cydonia*, nämlich aus den Quittenkernen, woraus übrigens schon früher Blausäure erzielt worden ist.

*Sorbus aucuparia*, und zwar aus den Kernen sehr reichlich, weniger aus der Rinde, was nicht überraschen konnte, seitdem man weiss, dass alle vegetativen Theile dieses Baumes reichlich Blausäure bilden.

*Sorbus latifolia*, aber nur aus den Kernen und viel weniger aus den Knospen, dagegen nicht aus dem Fruchtfleisch, Blättern und der Rinde von jungen Zweigen, und endlich

*Vicia sativa*, und zwar aus den Früchten, wie schon Ritthausen & Kreussler, ziemlich reichlich.

Aus einzelnen Bemerkungen dabei scheint Henschen die bekannte Blausäure überall von Amygdalin abzuleiten, was dann in den Wasser führenden Organen (Blätter, Rinde etc.) wie beim

*Prunus Laurocerasus* wohl schon während der Vegetation mehr oder weniger in Blausäure etc. verwandelt worden seyn dürfte.

Dagegen vermochte Henschen aus den Zweigen, Knospen Früchten von *Crataegus virginica*, den Früchten von *Rosa tomentosa*, den Citronenkernen von *Citrus medica*, den Früchten von *Myrtus Pimenta* und den Kernen der *Melonen* durch Gährung keine Blausäure hervorzurufen.

Das negative Resultat von *Crataegus virginica* war Henschen in Betracht, dass dieses Gewächs mit der Gattung *Sorbus* botanisch so nahe verwandt ist, sehr auffällig um so mehr, als er in der Meinung, dass die viele Säure in dem Fruchtfleisch der Verwandlung von vorhandenem Amygdalin hinderlich sey, zumal sich daraus auch nach einem Zusatze von Amygdalin keine Blausäure entwickelte, die Säure mit Kreide abstumpfte und eine geringe Menge von einer süssen Mandel zusetzte und bei der Gährung doch keine nachweisbare Menge von Blausäure erzielte.

Dieses Resultat veranlasste Henschen dann, einige geeignete Versuche mit Schwefelsäure, Weinsäure und Gerbsäure anzustellen, um den Einfluss zu erfahren, welchen Säuren auf die Zersetzung des Amygdalins zu üben fähig sind. Er hat die Versuchsweise und die Resultate ganz speciell vorgelegt und er folgert daraus im Allgemeinen, dass Säuren allerdings einen gewissen, aber ungleich starken Einfluss auf die Zersetzung des Amygdalins haben, so zwar, dass *Schwefelsäure* am stärksten, *Pflanzensäuren* schwächer und *Gerbsäure* bis zu 6 Procent zugesetzt noch gar nicht verhindernd wirkt.

Für den Fall also, wo direct durch die Gährung keine Blausäure zum Vorschein kommt, rath Henschen den Versuch so zu wiederholen, dass man das Material fein zertheilt, mit einer genügenden Menge von Kreide vermischt, nun grobes Roggenmehl hinzufügt, das Gemenge mit Wasser vermischt der Gährung überlässt etc.

Schliesslich führt Henschen noch einige Versuche mit dem Mandelbaum an, woraus hervorzugehen scheint, dass Amygdalin in Gewächsen vorkommen kann, ohne von dem darauf zersetzend wirkenden Emulsin darin begleitet zu seyn, eine Beobachtung, welche er jedoch noch nicht so weit zu verfolgen Gelegenheit hatte, um sie als eine Thatsache ansehen zu können, er rath sie aber doch schon bei Aufsuchungen des Amygdalins durch Verwandlung desselben in Blausäure in der Weise jedenfalls berücksichtigen zu wollen, dass man bei negativen Resultaten den Versuch mit einem Zusatz von einem emulsionsartigen Körper wiederholt, wie er auch bei seinen obigen Experimenten stets einen geringen Zusatz von süssen Mandeln gemacht habe.

*Digitalinum*. Nach neueren Erfahrungen hat Nativelle (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XVI, 430) die Behandlung der Digitalisblätter zur Darstellung der eigenthümlichen Bestandtheile in denselben mehrfach (Jahresb. für 1869 S. 321) abgeändert und verbessert, so wie auch den beiden krystallisirbaren Körpern darin andere Namen gegeben:

*Digitalinum crystallisatum* nennt er nämlich jetzt den Körper, welchen er früher mit *activen Digitalin* (*Digitalinum activum*) bezeichnete und

*Digitinum* den Körper, welchen er früher *passives Digitalin* (*Digitalinum passivum*) nannte. — Der dritte eigenthümliche Bestandtheil hat dagegen seinen früheren Namen

*Digitalinum incrustabile* oder *amorphes Digitalin* unverändert beibehalten.

Für die Bereitung dieser Körper wählt man gesunde, kurz vor der Blüthe von Gebirgspflanzen gesammelte Digitalisblätter (vortheilhafter aber wohl nach den Erfahrungen von Schneider — Jahresber. für 1869 S. 47 und 48 — gesammelte Blätter). Diese Blätter werden sorgfältig getrocknet, zum gröblichen Pulver zerstoßen und 1000 Theile von diesem Pulver mit einer Lösung von 250 Theilen Bleizucker in 1000 Theilen Wasser gleichförmig durchfeuchtet, 12 Stunden lang ruhig maceriren gelassen, dann 80 Theile pulverisirtes zweifach kohlen-saures Natron innig eingearbeitet und die Masse nochmals 12 Stunden lang unter öfterem Durchmischen stehen gelassen. Dann wird die Masse in einen Deplacirungs-Cylinder gebracht und so lange 50procentiger Alkohol dadurch gehen gelassen, bis derselbe keinen bitteren Geschmack mehr annimmt.

Dabei werden ungefähr 5000 Theile eines Auszugs erhalten, von dem man den Alkohol abdestillirt, das rückständige Liquidum aber bis auf 1000 Theile verdunstet und nach dem Erkalten mit der 3fachen Menge Wassers verdünnt, wobei sich daraus eine gelbliche, harzige und sehr bitter schmeckende Masse abscheidet, welche die ganze Menge der 3 genannten Körper enthält, das Digitin zum Theil in kleinen glänzenden Krystallen eingemengt. Nach 24stündiger Ruhe giesst man die klar gewordene Flüssigkeit, welche nun nichts anderes mehr enthält, als das noch problematische Digitalene (amorphe Modification von dem activen krystallisirbaren Digitalin — Jahresber. für 1869 S. 321). Der gesammte Niederschlag wird auf ein Filtrum gebracht, mit ein wenig Wasser ausgesüsst, auf doppeltem Löschpapier ausgebreitet und lufttrocken werden gelassen, worauf er 50 Theile von 1000 Theilen Digitalisblätterpulver betragen wird. Man löst ihn hierauf in 1000 Theilen eines 60procentigen siedenden Spiritus und lässt die Lösung erkalten, wobei schon etwas Digitin an den Seitenwänden des Glases auskrystallisirt. Man giesst nun eine Lösung von 5 Theilen Bleizucker in 10 Theilen warmem Wasser nach dem Verdünnen mit 10 Theilen Alkohol hinzu und filtrirt den dadurch entstehenden Niederschlag ab (dieser Niederschlag enthält viel Digitin, was man daraus isoliren kann). Das Filtrat vermischt man mit einer Lösung von 3 Theilen Phosphorsaurem Natron in 9 Theilen warmem Wasser, filtrirt wieder und verdunstet das Filtrat (anfangs zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirend) bis auf 100 Theile und lässt erkalten, wobei sich aus der nun wasserhaltiger gewordenen Flüssigkeit eine gelbe harzige Masse ab-



scheidet, die man abfiltrirt, mit ein wenig Wasser aussüsst und auf doppeltem Löschpapier lufttrocken werden lässt, worauf sie 20 bis 25 Theile betragen wird. Man löst sie jetzt in ihrer doppelten Gewichtsmenge eines 60procentigen heissen Alkohols auf und stellt die Lösung zum langsamen Abkühlen ruhig.

Bei diesem Abkühlen erscheint sehr bald Digitin in Krystallen und darauf gemengt mit denselben das Digitalin in gelblichen etwa opaken und strahligen Krystallen. Wenn dieses Auskrystallisiren dann in einigen Tagen vollendet worden ist, bringt man die gesammte Krystallmasse in eine unten mit Baumwolle verstopfte Verdrängungsröhre, und die davon hierin ablaufende Mutterlauge enthält nun das amorphe Digitalin. Nach dem Abtropfen derselben spült man die an den Krystallen hängen bleibende Mutterlauge mit ein wenig 35procentigem Alkohol verdrängend nach. Hierauf löst man die gesammte Krystallmasse in 100 Theilen eines 90procentigen Alkohols, versetzt die Lösung mit 5 Theilen reiner Thierkohle, lässt sie damit einige Minuten lang kochen, filtrirt, destillirt von dem Filtrat den Alkohol ab, trocknet die zurückbleibende Krystallmasse auf einem Wasserbade, zerreibt sie zu Pulver (welches nun 2 bis 3 Theile betragen wird), übergiesst dasselbe in einer Stöpselflasche mit der 20fachen Gewichtsmenge Chloroform, und schüttelt es damit wiederholt kräftig durch einander. Das wahre Digitalin löst sich nun auf, während das Digitin ungelöst zurückbleibt und dann in der Ruhe sich oben auf der Chloroformlösung ansammelt. Nach 24 Stunden lässt man die letztere in einem bedeckten Trichter von dem Digitin ablaufen, was rasch und klar erfolgt, und wäscht das Digitin mit etwas Chloroform nach.

Das so erhaltene Digitin bildet feine, ausgezeichnet weisse und perlmutterglänzende Nadeln, welche geschmacklos sind und *keine* medicinische Wirkungen besitzen.

Die von diesem Digitin abgelaufene klare Lösung des wahren Digitalins in Chloroform wird bis zur Trockne destillirt, wobei das Digitalin zurückbleibt, zwar schon krystallisirt, aber noch gefärbt durch eine gelbe Materie, die sich durch Alkalien ähnlich wie Curcuma roth färbt. Man löst es daher wieder in 10 Theilen eines 85procentigen Alkohols, erhitzt die Lösung einige Minuten lang mit etwas reiner Thierkohle, filtrirt noch heiss und schüttelt das Filtrat bis zum Erkalten, wobei es zu einer Krystallmasse erstarrt, von der man die Mutterlauge deplacirend ablaufen lässt, und wiederholt dieselbe Behandlung (Lösen in 85procentigen Alkohol etc.) bis die Krystallmasse rein weiss auftritt (die Mutterlauge enthalten noch so viel Digitalin, dass es sich der Mühe lohnt, aus denselben durch Verdunsten etc. den Rückhalt zu isoliren).

Die rein weisse Krystallmasse löst man endlich in 90procentigem Alkohol und lässt die Lösung in einem mit einer Glasplatte bedeckten Glase freiwillig verdunsten und krystallisiren. — Auf diese Weise liefern die 1000 Theile Digitalisblätterpulver 1 Theil

reines und schön krystallisirtes Digitalin von folgenden Eigenschaften:

Es bildet leichte, schön weisse, glänzende, kurze und concentrisch gruppirte Nadeln, schmeckt sehr bitter, löst sich kaum etwas in Wasser, dagegen leicht in 90procentigem Alkohol, weniger leicht in absolutem Alkohol. Schwefelkohlenstoff und Benzin lösen es nicht, und Aether nimmt nur Spuren davon auf. Das beste Lösungsmittel dafür ist Chloroform, worin es sich schon kalt nach allen Verhältnissen auflöst. Durch diese leichte Löslichkeit in Chloroform kann man die Reinheit des Digitalins erfahren. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure färben das Digitalin grün.

Endlich hat Nativelle noch die von Lebaigne ermittelte und im Jahresberichte für 1869 S. 324 referirte elementare Zusammensetzung wieder in Erinnerung gebracht, welche noch kein sicheres Resultat gegeben zu haben scheint.

*Picrotozinum.* Die Resultate von chemischen Versuchen mit dem *Picrotoxin*, welche Böhnke-Reich als Assistent des chemisch-pharmaceutischen Instituts zu Jena bis zu seinem Abgange am 30. März 1861 erzielt und unvollendet Prof. Ludwig übergeben hatte, sind jetzt auf besonderem Wunsch des Ersteren vom Letzteren in dem „Archiv der Pharmacie CCL, 498“ nachträglich mitgetheilt worden.

Das dazu aus einer Fabrik bezogene Picrotoxin enthielt noch 12,5 Procent eines in Schüppchen krystallisirenden Fetts, welches bei  $+69^{\circ}$  schmolz und Stearinsäure war, welche nicht als Verfälschung sondern nur als eine Verunreinigung anzusehen ist, da sie natürlich in den Kokkelkörnern vorkommt und früher irrigerweise als eine eigenthümliche Fettsäure betrachtet und Stearophansäure genannt wurde. Beim Auflösen dieses Picrotoxins in heissem Wasser blieb diese Stearinsäure zurück und nach Abscheidung derselben schoss aus der Lösung dann schon das reine Picrotoxin zuerst in rein weissen sternförmig gruppirten Nadeln an, worauf durch weiteres Verdunsten aus der Lauge noch 3 Krystallisationen erhalten wurden, welche weniger weiss und weniger deutlich krystallisirt waren. Die letzte Krystallisation zeigte einen sehr geringen Gehalt an Stickstoff, die 3 vorhergehenden aber nicht.

Die Lösung des reinen Picrotoxins gab mit Gerbsäure und Jodlösung keine Reaction, mit Eisenchlorid nur eine braune Färbung, beim Kochen mit Kalilauge eine braune Färbung ohne Trübung, reducirte nach einem Zusatz von Kalilauge das Kupferoxyd zu Kupferoxydul und salpetersaures Silberoxyd zu metallischem Silber.

Bei einer Elementar-Analyse bekam Böhnke-Reich Resultate, welche er mit denen seiner Vorgänger zur Vergleichung nebeneinander stellt und deren Formeln hinzufügt:

	Pellet & Couerbe.	Regnault.	Francis.	Oppermann.	Barth.	Reich.
C.	—	59,77	59,52	60,26	60,21	60,09—60,25
H.	—	6,00	5,86	5,70	5,86	6,03—6,29
O.	—	34,23	34,62	34,04	33,93	33,88—33,46
		$C^{12}H^{14}O^5$		$C^5H^6O^2$	$C^{24}H^{28}O^{10}$	$C^{20}H^{24}O^8$

Regnault und Francis haben keine Formel dafür berechnet. Wird Oppermann's Formel vervierfacht, so stimmt sie mit der von B.-Reich überein, und betrachtet derselbe die Formel =  $C^{20}H^{24}O^8$  als mit den gefundenen Procenten am besten übereinstimmend. Ludwig bemerkt in einer angehängten Notiz, dass Reich's Analyse fast 1 Procent Wasserstoff mehr ergeben habe, wie alle die seiner Vorgänger, und dass die analysirte Substanz mithin nicht gehörig trocken gewesen sei; allein dann hätte auch der Gehalt an Sauerstoff grösser ausfallen müssen.

Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure wurde eine Flüssigkeit erhalten, die nicht allein basisch salpetersaures Wis-muthoxyd unter Beihülfe von Kalilauge schwärzt, sondern auch wie das Pikrotoxin selbst ohne jene Behandlung, Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirte, aber Reich spricht sich nicht bestimmt darüber aus, ob er dasselbe, wie es scheint, für ein Glucosid erklärt. Barth (Jahresb. für 1864 S. 51) konnte beim Behandeln mit Schwefelsäure keine Glucosidnatur erkennen, war aber geneigt, das Pikrotoxin selbst wegen seiner Eigenschaft das Kupfer zu reduciren, den Zuckerarten anzureihen.

Mit doppelt schwefligsaurem Natron erhielt Reich wohl eine krystallisirte Verbindung, aber ohne die Natur derselben aufklären zu können.

Ebenso schien das Pikrotoxin mit Ammoniak eine sehr schwer in gelblichen Krystallnadelchen anschliessende Verbindung einzugehen, die dann aber das Ammoniak ausserordentlich leicht wieder verlor.

Durch Kochen mit Kalilauge verwandelte sich das Pikrotoxin in eine saure und bittere harzige Masse.

Durch Kochen mit Kupferoxydhydrat und Kalilauge wurde das Pikrotoxin zersetzt, aber unter den Producten konnte nur Oxalsäure deutlich erkannt werden.

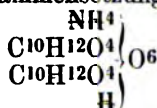
Durch 48stündiges Digeriren mit Wasser und Bleisuperoxyd bildete sich endlich ein Bleisalz von einer neuen Säure, welche Böhnke-Reich

*Pikrotoxinsäure* nennt und welche nach der Abscheidung eine völlig amorphe, gelbbraune harzige Masse war, die bei 2 Elementar-Analysen nach der Formel  $C^{10}H^{16}O^6$  oder vielmehr zufolge der Formel für das Pikrotoxin ( $C^{20}H^{24}O^8$ ) =  $C^{20}H^{32}O^{12}$  zusammengesetzt gefunden wurde. Sie musste daher aus 1 Atom Pikrotoxin durch Assimilation von 4 Atomen Wasser und nicht durch Oxydation (?) entstanden seyn. Ein Barytsalz dieser Säure wurde dagegen nach der Formel  $BaO + C^{40}H^{54}O^{19}$  zusammengesetzt gefunden, wonach sie aus 2 ( $C^{20}H^{24}O^8$ ) + 4H<sub>2</sub>O entstanden seyn und daher im freien Zustande der Formel  $C^{40}H^{56}O^{20}$  entsprechen müsste. Eine amorphe Säure =  $C^{24}H^{32}O^{12}$  hat auch Barth er-

halten, die mithin nach seiner Formel ebenfalls durch Assimilation von 2 Atomen Wasser erzeugt war, aber er hat sie durch Behandeln mit blosser Schwefelsäure erhalten, während beim gleichzeitigen Mitwirken von Bleisuperoxyd eine nicht erfolgende Oxydation kaum wahrscheinlich aussieht.

*Cantharidinum* =  $C^{10}H^{12}O^4$ . Im Jahresberichte für 1867 S. 305 ist die Darstellung und Beschreibung der wichtigsten Salze des *Cantharidins* (bei deren Bildung dasselbe bekanntlich sich 1 Atom Wasser zu *Cantharidinsäure* =  $C^{10}H^{14}O^5$  assimiliert und bei der Ausscheidung wieder abgibt) von Masing mitgetheilt und darunter das

*Cantharidinsäure Ammoniumoxyd* als ein sehr unbeständiges Salz bezeichnet worden, so dass es fraglich blieb, ob es in Lösung =  $NH^4 + C^{10}H^{14}O^5$  und nach Abdunstung derselben als trocknes Salz =  $NH^3 + 2C^{10}H^{12}O^4$  betrachtet werden müsse. Masing (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 10) hat nun neue Versuche darüber angestellt und gefunden dass, wenn man Ammoniakliquor bei etwa  $+50^\circ$  nahe zu sättigt und das überschüssige Ammoniak aus der Flüssigkeit in einer Luftpumpe entfernt, das Verhältniss zwischen Ammoniak und Cantharidin in der in der Flüssigkeit entstandenen Verbindung sich nicht nach der früheren Annahme wie 1:1 sondern wie 1:2 verhält, und dass die Verbindung mithin auch in Lösung mit überschüssigem Ammoniak erzeugt als keine neutrale, sondern als eine saure angesehen werden muss. Es entstand daher nun die Frage, wie die beiden Körper mit einander verbunden sind. Bei der Analyse fand Masing in der gesättigten Lösung das Verhältniss zwischen Ammonium und Cantharidin annähernd wie 7,79 : 84,84 Procent, es mussten demnach auch Bestandtheile von Wasser in die Verbindung eingetreten seyn, und glaubt Masing dem Salz die folgende vom mehrfachen Typus des Wassers abgeleitete Zusammensetzungsformel



ertheilen zu können. Können wir es aber wohl nicht nach unserer bisherigen Schreibweise als eine Verbindung von cantharidinsäurem Ammoniumoxyd mit Cantharidin =  $(NH^4 + C^{10}H^{14}O^5) + C^{10}H^{12}O^4$  ansehen?

Die Lösung dieses Salzes kann nicht verdunstet werden, ohne dass nicht, wie auch schon das vorige Mal angegeben, Ammoniak daraus weggeht, wobei aber immer noch Ammoniak zurückbleibt und eine trockne Krystallmasse erhalten wird, die sich ziemlich leicht in Wasser löst und daher noch kein freigeswordenes Cantharidin mechanisch beigemischt enthält. In einer solchen Krystallmasse fand Masing das Verhältniss von Ammonium zu dem Cantharidin = 3,45 : 76,9 Procent, aber eine Formel hat er dafür nicht aufgestellt. In diesem fraglichen Product fand er das Can-

tharidin so fest gebunden, dass Salzsäure dasselbe erst in der Wärme theilweise abschied, in Folge dessen er es für einen amidartigen Körper erklärte.

*Pepsinum.* Ueber die Bereitung und Eigenschaften eines möglichst reinen, unveränderten und haltbaren *Pepsins* hat Scheffer (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. I und II, 50) seine schon früher (Jahresber. für 1870 S. 358) angefangenen Versuche fortgesetzt und dabei sehr wichtige Resultate erhalten, was um so verdienstlicher erscheint, als die käuflichen Pepsine auf sehr verschiedene, zum Theil geheimnissvolle Weise bereitet werden, daher nur sehr ungleich und selbst so beschaffen seyn können, dass sie das Vertrauen zu diesem wichtigen Präparat ganz ver-eiteln. — Das

*Pepsinum liquidum*, zu dessen Bereitung im citirten Jahresberichte die Vorschrift mitgetheilt worden ist, zeigte sich beim längeren Aufbewahren nicht befriedigend haltbar, namentlich nicht, wenn man es nicht ganz luftdicht einschloss und vor allem nicht, wenn man es nicht völlig klar und frei von darin suspendirtem Schleim befreit hatte. Es erzeugte sich dann ein weisser Schimmel daran, und musste es auch allmählig seine vitalen Kräfte einbüßen. Hierzu kam noch ein Wunsch der Aerzte, das Pepsin auch säurefrei anwenden zu können, in Folge dessen Scheffer nun Versuche unternahm, um ein trocknes Pepsin herzustellen, was sowohl als Pulver wie auch wieder aufgelöst als *Pepsinum liquidum* dispensirt werden könne. Zu diesem Zweck zog er die fein zerhackte Schleimhaut eines Schweinemagens mit kaltem Wasser aus, und fällte das Pepsin nach Angabe chemischer Lehrbücher aus dem geklärten Auszuge mit Alkohol aus. Nach dem Abscheiden, Auspressen und Trocknen zwischen Papier bekam er nun aber das Pepsin je nach der Dicke der Presskuchen in gelblichen und im Ansehen dem Pergamentpapier ähnlichen bis graulich braunen und dem Sohlleder ähnlich aussehenden, zähen und nicht zu Pulver zerreibbaren Platten, welche, in kaltem Wasser bedeutend aufquollen, sich dann zu weissen anfangs oben auf dem Wasser schwimmenden und nachher zu Boden sinkenden, darin aber nur wenig, etwas mehr bei  $+27^{\circ}$  und nach einem Zusatz von etwas Salzsäure leicht löslichen Flocken zertheilten, und von denen er, da sich die nur gepressten und noch feuchten Pepsinplatten vor dem Trocknen in Wasser leicht lösten, annehmen zu müssen glaubte, dass sie die vitalen Kräfte des Pepsins verloren hätten, welche Vermuthung er aber nachher, wie weiter unten vorkommt, für irrig zu erklären Veranlassung hatte. Es blieb hier mithin nichts anderes übrig, als die noch feuchten Pressplatten vor dem Trocknen mit einem indifferenten Vehikel zu verarbeiten, und dazu wählte Scheffer Milchzucker in der Menge, dass 1 Gran der trocknen und zu Pulver verriebenen Mischung 12 Gran coagulirtes Eiweiss zu lösen oder verdauen vermochte, und ein so justirtes Product nennt Scheffer



*Pepsinum saccharatum* und er schreibt die Bereitung desselben auf die Weise vor, dass man die noch feuchten Presskuchen mit einer angemessenen Menge von fein pulverisirtem Milchzucker in einem Mörser verreibt, bis die Mischung ganz trocken geworden ist. Wägt man nun das trockne Pulver, so erfährt man nach Abzug des zugesetzten Milchzuckers die Menge von trockenem Pepsin, welche darin enthalten ist, und man setzt dann noch so viel Milchzucker hinzu, dass das Gemisch die erwähnte Wirkung ausübt, welche Scheffer als die zweckmässigste Stärke betrachtet, und welche nach Aussage der Aerzte in den meisten Fällen ausreicht. 1 Gran dieses Präparats übt dann dieselbe Wirkung aus, wie 1 Theelöffel voll des früher angegebenen *flüssigen Pepsins*, und will man dieses aus dem *Pepsinum saccharatum* bereiten, so muss dabei nothwendig ein Zusatz von Salzsäure gemacht werden, um eine völlige Lösung zu bekommen, indem das darin nun trocknen vorkommende Pepsin, wie vorhin angeführt, sonst nicht vollkommen mit aufgelöst wird. Löst man demzufolge 64 Grains *Pepsinum saccharatum* in 5 fl. Unzen Wasser und 1 fl. Drachme Salzsäure, vermischt diese Lösung mit 3 fl. Unzen Glycerin und filtrirt, so hat man ein farbloses *Pepsinum liquidum*, von dem je 1 Unze fähig ist,  $1\frac{1}{2}$  Drachme coagulirtes Eiweiss aufzulösen, was durch einen Zusatz von Kochsalz noch beschleunigt werden kann.

Bei einer vergleichenden Prüfung, welche Scheffer mit seinem *Pepsinum saccharatum* und anderen trocknen Pepsinproben des amerikanischen Handels anstellte fand er, dass 1 Theil von seinem Präparat dieselbe Wirkung ausübt, wie  $3\frac{1}{2}$  Theile des Präparats von Boudault, wie 8 bis 9 Theile des von Grimault, wie 12 Theile des von Hawley und selbst wie 40 Theile des von Houghton.

Aus der Schleimhaut des Magens von einem Kalbe in gleicher Weise, wie aus der Schleimhaut des Magens vom Schwein, bereitetes *Pepsinum saccharatum* und *Pepsinum liquidum* zeigten eine etwa um  $\frac{1}{3}$  geringere auflösende Kraft auf coagulirtes Eiweiss.

Inzwischen hat Scheffer zufolge seiner zweiten Abhandlung nachher gefunden, dass das Pepsin aus seiner Lösung in Wasser auch durch gewisse Salze (namentlich Chlornatrium, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Talkerde und Chlorcalcium) abgeschieden wird, ohne durch dieselben seine vitalen Kräfte einzubüssen, und dass man, wenn es sich um die Bereitung eines medicinischen anzuwendenden Pepsins handelt, die Ausfällung desselben damit besser, als wie mit Alkohol, und am zweckmässigsten mit Kochsalz vollzieht, weil dasselbe nicht allein das Pepsin viel reichlicher ausscheidet, wie die anderen genannten Salze, sondern auch ein Rückhalt von Kochsalz die vitalen Wirkungen desselben beschleunigt und das Pepsin gegen Verderben schützt. Das durch das Kochsalz ausgefällte Pepsin verhält sich übrigens ähnlich, wie wenn man es durch Alkohol abgeschieden hat, sowohl im äusseren Ansehen als auch in Betreff seiner Löslichkeit in kaltem, warmem



und in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, und muss es daher ebenso, wie das nach dem Vorhergehenden mit Alkohol gefällte, mit Milchzucker verarbeitet werden, um es als Pulver dispensiren und zu dem Pepsinum liquidum verwenden zu können, und operirt man daher nach Scheffer zu diesem Endzweck in folgender Weise:

Die frisch und fein zerhackte Schleimhaut des Schweinmagens wird mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser unter häufigen Durchrühren einige Tage lang maceriren gelassen, der erzeugte Auszug abcolirt und, wenn er nicht klar ist, 24 Stunden lang sedimentiren gelassen, dann abgegossen, filtrirt, mit dem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Kochsalz vermischt und ruhig gestellt. Nach einigen Stunden hat sich dann das ausgeschiedene Pepsin in der Oberfläche der Flüssigkeit angesammelt; dasselbe wird abgeschöpft, auf ein baumwollenes Colirtuch gebracht, nach dem Abtropfen darin eingeschlagen scharf ausgepresst, mit einer angemessenen und gewogenen Menge von reinem Milchzuckerpulver bis zur Trockne verrieben und wieder gewogen, wodurch man das Gewicht des darin vorkommenden und nun trocknen Pepsin erfährt, um dann noch so viel feines Milchzuckerpulver beizumischen, dass 10 Gran davon bei einer Temperatur von etwa 38° C. in 5 bis 6 Stunden 120 Gran coagulirtes Eiweiss aufzulösen vermögen, wozu man das trockne Präparat vor dem weiteren Zusatz von Milchzucker auf sein Lösungsvermögen für coagulirtes Eiweiss prüft. Das *Pepsinum liquidum* wird dann in derselben Weise daraus dargestellt, wie aus dem mit Alkohol ausgefallten Pepsin.

Scheffer hat dann noch verschiedene andere Versuche mit dem Pepsin angestellt und durch die dabei erhaltenen Resultate unsere Kenntnisse von demselben mehrseitig bereichert, und führe ich dieselben, wie der Verf., in folgenden einzelnen Sätzen vor:

*Reinigung des Pepsins.* Ohne Verlust der vitalen Kräfte vermochte auch Scheffer noch kein chemisch reines Pepsin darzustellen. Löst man das frisch gepresste und noch feuchte Pepsin in mit Salzsäure angesäuertem Wasser wieder auf und fällt man die klar filtrirte Lösung noch einmal mit Kochsalz, so erhält man ein von Schleim und phosphorsaurem Kalk freies aber noch Kochsalz einschliessendes Pepsin, welches sich leicht in Wasser löst und daher durch Waschen mit Wasser nicht von Kochsalz befreit werden kann. Wird dasselbe dann ausgepresst und getrocknet, so überzieht es sich mit einem weissen Häutchen und kleinen Krystallchen von Kochsalz, und durch kurzes Eintauchen in Wasser kann dieser Salzüberzug wohl weggenommen werden, jedoch nicht alles Salz aus dem Innern der Presskuchen, weil diese dann bald mit dem Wasser stark aufschwellen und ihre Zähigkeit verlieren, aber in angesäuertem Wasser löst es sich dann völlig klar und farblos auf, und wegen eines geringen Rückhalts von Kochsalz nennt Scheffer das Präparat nun „gereinigtes Pepsin“.

Wird dagegen das durch Kochsalz ausgefällte, scharf gepresste und dann getrocknete Pepsin in kaltem Wasser aufschwelen und sich zertheilen gelassen, dann 95procentiger Alkohol zugefügt, die sich dabei abscheidende durchscheinende und gallertartige Masse auf einem Colatorium abtropfen gelassen, mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und getrocknet, so erhält man allerdings ein von Kochsalz und anderen Mineralstoffen freies Pepsin, aber dasselbe ist dann auch erheblich weniger wirksam, als wie das kochsalzhaltige.

*Eigenschaften des Pepsins.* Ausser den im Vorhergehenden angeführten sind hier noch folgende daran zu knüpfen:

Die Lösung des Pepsins in Wasser reagirt neutral, coagulirt beim Erhitzen bis zum Sieden, und giebt mit Alkohol einen durchsichtigen gallertartigen Niederschlag. Durch Kupfervitriol wird die Lösung erst nach längerem Stehen trübe, aber Quecksilberchlorid, salpetersaures Bleioxyd erzeugen darin sogleich reichliche weisse Niederschläge. Die mehrerwähnte Fällung durch Chlornatrium tritt ganz eigenthümlich auf: zuerst erfolgt ein durchsichtiges und geleeartiges Gerinnen, was beim Umrühren wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit nur noch schwach opalisirt, aber darauf wird dieselbe wieder trübe, es erzeugen sich kleine Flocken, die sich zu durchscheinenden Kügelchen vereinigen und in dieser Gestalt an die Oberfläche erheben.

Eine klare Lösung des Pepsins in Wasser zersetzt sich leicht; schon nach Verlauf weniger Tage scheiden sich aus derselben kleine Flocken ab, deren Anzahl dann fortwährend zunimmt, und schon am vierten Tage hat sie einen widrigen Geruch angenommen. Die einfache Lösung des Pepsins in Wasser übt auf geronnenes Eiweiss nur so wenig Wirkung aus, dass sie in 24 Stunden kaum bemerkt wird, während sie nach einem Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure dasselbe rasch auflöst, ähnlich also wie ein Auszug von der Schleimhaut des Magens, der auch nur erst nach einem Zusatz von wenig Salzsäure das Eiweiss auflöst.

*Eigenschaften der mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Pepsin.* Eine Lösung, welche 1 Gran gereinigtes Pepsin und 2 Tropfen Salzsäure in 1 Unze enthält, zeigt die folgenden Verhältnisse: Sie trübt sich beim Erhitzen bis zum Sieden und setzt dann beim Erkalten einige Flocken ab; Alkohol trübt sie anfangs nicht, aber später scheidet sich Pepsin in Flocken ab; starke Salzsäure bewirkt nur eine schwache Trübung, die durch mehr Salzsäure und auch durch Wasser wieder verschwindet; Chlornatrium bewirkt die schon erörterte charakteristische Ausscheidung des Pepsins; Quecksilberchlorid erzeugt nur eine Opalescirung, Gerbsäure dagegen einen schweren in Salzsäure löslichen Niederschlag, aber Gallussäure trübt die Lösung nicht, während einfach- und zweifach-kohlensaures Natron eine im Ueberschuss wieder lösliche Fällung hervorbringen.

*Modificirtes Pepsin.* Der durch kohlensaures Natron in einer Lösung von Pepsin entstehende Niederschlag ist noch wirksames

Pepsin, hat man ihn aber durch einen Ueberschuss von dem Natronsalz wieder in Lösung gebracht, so enthält dieselbe nun ein in so weit „modificirtes Pepsin“, dass es nicht mehr frisches coagulirtes Eiweiss aufzulösen vermag, wohl aber, wenn dasselbe in Fäulniss begriffen ist. Darin lag die Ursache von Scheffer's früherer Angabe, dass Alkohol ein inactives Pepsin ausfalle, weil er bei den Versuchen damals kohlenensaures Natron zum Abstumpfen der Salzsäure zugesetzt und erst dann mit Alkohol gefällt hatte.

Die Lösung des Pepsins in überschüssigem kohlen sauren Natron nimmt bald einen faulen Geruch an, sie wird ferner nicht durch Kochsalz gefällt, aber auf Zusatz von Salzsäure erzeugt sich ein reichlicher gelatinöser Niederschlag. — Die

*Verdaunkraft des Pepsins* ermittelte Scheffer früher auf die Weise, dass er eine Lösung des Pepsins von bekanntem Gehalt auf eine gewogene Menge von überschüssigem coagulirten Eiweiss bei einer gewissen Temperatur und Zeitdauer einwirken liess und das dann noch ungelöste Albumin wog. Jetzt hat er es zweckmässiger befunden, die Zeit zu bestimmen, in welcher eine gewogene Menge von Eiweiss bei einer gewissen Temperatur vollkommen aufgelöst wird. Nach seinem neuen Versuche ist nämlich die verdauende Kraft des Pepsins nicht umgekehrt proportional der Zeit: wenn z. B. a Pepsin x Eiweiss in y Zeit auflöst, so lösen 2 a Pepsin des x Eiweiss nicht wie man vermuthen sollte in halb so viel, sondern erst in einer gewissen längeren Zeit auf, und es fordert gerade die letzte Portion Eiweiss zu ihrer Auflösung einen längeren Zeitraum, selbst wenn das Pepsin im Ueberschuss vorhanden ist.

Da es ferner wegen der Bereitung des „Pepsinum liquidum“ von Interesse war zu erfahren, ob man nicht mit einem geringeren Zusatz von Salzsäure, als wie früher 10 Tropfen auf 1 Unze Wasser denselben Erfolg erzielen könne, so stellte Scheffer 4 Versuche darüber an und löste er zu jedem derselben eine gleiche Menge von Pepsin in 1 Unze Wasser auf, versetzte sie der Reihe nach mit 4, 6, 8 und 10 Tropfen Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht, brachte in jede Mischung eine gleiche Menge von geronnenem Eiweiss und er beobachtete dann, dass dasselbe bei +38 bis 40° in der Mischung mit 6 Tropfen Salzsäure am schnellsten verschwand, etwas langsamer in der mit 8 Tropfen, noch langsamer in der mit 10 Tropfen, und in der mit 4 Tropfen Salzsäure war noch nach 6 Stunden viel Eiweiss ungelöst. Hierauf gestützt versetzt Scheffer von dem zur Lösung des Pepsins bestimmten Wasser allemal 1 Unze mit 6 Tropfen Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht; er nennt es dann „angesäuertes Wasser“ und lässt dasselbe, nachdem noch das Pepsin darin aufgelöst worden, bei +38° bis 40° auf das coagulirte Eiweiss einwirken, indem das Gemisch alle 10 Minuten einmal umgeschüttelt wird. Auf diese Weise fand er, dass

1) Ein Gran gereinigtes Pepsin in 4 Unzen angesäuertem Wasser aufgelöst 400 Gran coagulirtes Eiweiss in 18 Stunden bei

+ 24°, aber 500 Gran in 6 Stunden bei + 40° aufzulösen vermag, und dass

2) Zehn Gran Pepsinum 120 Gran coagulirtes Eiweiss bei + 38° in 4 bis 6 Stunden auflösen können.

Die Darstellung eines Pepsins, von dem, wie Wasmann gefunden haben will, 1 Theil im Stande sey, 60000 Theile coagulirtes Eiweiss aufzulösen, glückte Scheffer nicht, aber darum glaubt er doch annehmen zu dürfen, dass die auflösende Wirkung des Pepsins fast auf unbegrenzte Mengen sich erstrecke, denn als er 250 Gran coagulirtes Eiweiss in der Lösung von  $\frac{1}{2}$  Gran Pepsin in 2 Unzen angesäuertem Wasser bereits aufgelöst hatte, konnte er darin noch 5 Mal nach einander 250 Gran coagulirtes Eiweiss auflösen, wenn der Flüssigkeit nach der Lösung einer jeden neuen Portion 2 Unzen angesäuertes Wasser zugesetzt wurden. Der halbe Gran Pepsin hatte also 1500 Gran coagulirtes Eiweiss in Lösung gebracht, ohne die Grenze der lösenden Wirkung auf das Eiweiss erreicht zu haben, aber von einem gewissen Punkt an scheint, wie aus Folgendem hervorgeht, das Pepsin nicht mehr die lösende Kraft auf das Eiweiss fortzusetzen, sondern nur das erste lösliche Verwandlungsproduct von dem coagulirten Eiweiss, welches

*Pepton* und *Albuminose* genannt worden ist. Die durch das Pepsin bewirkte Lösung des coagulirten Albumins ist fast klar, dünnflüssig, blassgelblich und nach dem Filtriren opalescirend. Alkohol erzeugt darin erst nach 24 Stunden einen gallertartigen Niederschlag, aber eine gesättigte Lösung von Kochsalz bewirkt darin sogleich eine reichliche und reine weisse Fällung, welche nach dem Abfiltriren, Auspressen und Trocknen eine weisse harte Masse bildet, die ausser dem Pepton noch Pepsin, Kochsalz und freie Säure enthält. Dieses also noch unreine Pepton wird in Wasser hornähnlich durchscheinend und löst sich dann langsam darin auf; diese Lösung reagirt sauer, coagulirt nicht beim Erhitzen, giebt mit Salzsäure einen weissen schweren Niederschlag, der sich in mehr Wasser und Salzsäure wieder auflöst, und Alkohol macht die Lösung opalescirend, worauf dann langsam ein Niederschlag folgt. Die Lösung giebt ferner mit Quecksilberchlorid einen schweren weissen Niederschlag, und coagulirtes Eiweiss löst sich darin erst nach einem Zusatz von Salzsäure.

Das durch Kochsalz ausgefällte Pepton besitzt eine merkwürdig lösende oder verdauende Kraft auf coagulirtes Eiweiss, indem z. B. 1 Gran davon, wenn man ihn in 1 Unze angesäuertem Wasser auflöst, 100 Gran coagulirtes Eiweiss auflösen vermag. Scheffer löste ferner 20 Gran Pepsinum saccharatum in 2 Unzen angesäuertem Wasser und darauf in dieser Flüssigkeit 240 Gran coagulirtes Eiweiss; diese Flüssigkeit gab dann mit Kochsalz einen Niederschlag, der abgeschieden und getrocknet 12 Gran wog, von denen nun allemal 1 Gran 20 bis 30 Gran Eiweiss aufzulösen vermochte, in Folge dessen 20 Gran Pepsinum saccharatum, die anfangs nur 240 Gran coagulirtes Eiweiss binnen 6 Stunden auflösten, im Stande sind, allmählig 4000 bis 5000 Gran Eiweiss verdauend aufzulösen. — Die vorhin erwähnte Flüssigkeit, worin

durch  $\frac{1}{2}$  Gran Pepsin allmählig 1500 Gran Eiweiss aufgelöst worden waren, gab mit Kochsalz einen Niederschlag, der ebenfalls auf Eiweiss verdauend wirkte.

*Einfluss des Kochsalzes auf die verdauende Wirkung des Pepsins.* Die darüber von Scheffer angestellten Versuche haben ausgewiesen, dass eine so kleine Menge von Kochsalz, wie sie das oben erwähnte Pepsinum depuratum noch enthält, die Wirkung des Pepsins vielmehr fördert als stört, dass aber jede grössere Menge von Kochsalz die Wirkung verzögert. So verschwanden z. B. 200 Gran coagulirtes Eiweiss in einer Lösung von  $\frac{1}{2}$  Gran Pepsinum depuratum in 2 Unzen angesäuertem Wasser vollkommen, während dieselbe Lösung mit einem Zusatz von 5 Gran Kochsalz von den 200 Gran Eiweiss einen grossen Theil ungelöst liess, und bei einen Zusatz von 10 Gran Kochsalz selbst nach 3 Tagen noch nicht alles Albumin gelöst hatte.

*Dauerhaftigkeit des Pepsins.* Aus den darüber von Scheffer angestellten Versuchen folgt, dass eine Lösung von Pepsin in reinem Wasser, besonders in warmer Zeit sehr bald verdirbt, einen üblen Geruch entwickelt, Schimmel erzeugt etc., dass aber ein gewisser Zusatz von Salzsäure das Verderben verzögert, selbst beim Zutritt der Luft, aber viel weiter gehend beim Ausschluss der Luft. Scheffer bereitete nämlich 5 Lösungen, jede von 1 Gran Pepsinum depuratum in 1 Unze reinem Wasser, versetzte jede derselben der Reihe nach mit 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen Salzsäure und theilte alle 5 Portionen in 2 Hälften, um die einen 5 Hälften in gut verschlossenen Gläsern und die anderen 5 Hälften in nur mit Papier überbundenen Gläsern auf ihr Verhalten beim Aufbewahren zu beobachten: die Lösungen mit 2 Tropfen Salzsäure setzten schon nach der ersten und zweiten Woche etwas Schimmel an, der sich aber bei denen mit 4 Tropfen erst nach 5 Wochen zeigte. Die übrigen 3 Lösungen waren zwar nach 6 Monaten noch ganz klar, zeigten nun aber fast gar keine auflösende Wirkung mehr auf coagulirtes Eiweiss, so wie auch Kochsalz darin nicht mehr den charakteristischen Niederschlag von Pepsin hervorbrachte. Als Scheffer ferner 20 Gran Pepsinum depuratum in 2 Unzen Wasser völlig aufquellen liess und dann 10 Tropfen Salzsäure zusetzte, bekam er eine klare, schwach gelbliche und dem Gummischleim ähnlich dicke Lösung, welche, wenn sie in einem nur mit Papier überbundenen Glase bei Seite gestellt wurde, allmählig verdunstete und nach 6 Wochen eine durchsichtige zähe Masse zurückliess, die sich nach mehreren Monaten noch klar in Wasser löste, sauer reagierte und schmeckte, nicht widrig roch, aber alle lösende Wirkung auf Eiweiss verloren hatte. Mithin hat auch die gegen Verderben schützende Wirkung der Salzsäure ihre Grenze. Dagegen übt Glycerin offenbar eine viel weiter reichende conservirende Wirkung auf das Pepsin aus, denn als Scheffer das oben angeführte *Pepsinum liquidum* nach 8 monatelanger Aufbewahrung prüfte, vermochte es noch Eiweiss aufzulösen, und gab auch noch mit Kochsalz den charakteristischen Niederschlag von Pepsin.



Durch Kochsalz frisch gefälltes, abgetropftes, aber noch nicht gepresstes, und in dem feuchten Zustande 6 Monate lang verwahrtes Pepsin hatte zwar einen süßlichen Geruch angenommen, besass aber noch dieselbe verdauende Wirkung, wie frisch gefälltes.

Ein durch Kochsalz gefälltes, auf dem Colirtuch abgetropftes und dann als Brei im Winter ganz hart gefrorenes Pepsin zeigte nach dem Aufthauen noch dieselben verdauenden Wirkungen wie vorher.

*Pepsinum depuratum* und *Pepsinum saccharatum* endlich zeigten sich, wie vorherzusehen, nach 1 Jahr noch eben so wirksam, wie frisch bereitet, nur lösten sie sich in angesäuertem Wasser etwas langsamer auf.

*Verhalten von Weingeist gegen Pepsin.* In dieser Beziehung hat Scheffer durch neue Versuche wiederum nachgewiesen, dass Weingeist, je nach der Menge und Dauer der Berührung, die vitalen Wirkungen des Pepsins allmählig vernichtet und zuletzt ganz aufhebt, und dass also flüssige Formen von Pepsin weder mit Alkohol oder Wein, noch mit anderen Alkohol-haltigen Substanzen versetzt werden dürfen (Jahresb. für 1870 S. 359). Die speciellen Versuche darüber kann ich daher hier wohl übergehen.

(Demnach würde die Vorschrift, welche die *Pharmacopoea germanica* zur Bereitung eines sogenannten

*Vinum Pepsini* s. *pepticum* s. *Essentia Pepsini* wie es scheint nach den Angaben von Liebreich & Schering (Jahresber. für 1870 S. 357) aufgenommen hat, keine sehr glückliche seyn, wenigstens nicht zu einer längeren Aufbewahrung, wofern nicht der Zusatz von Glycerin dem Einfluss des Weingeists in dem vorgeschriebenen Weisswein aufhebt, zumal Schering seine Pepsin-Essenz für durchaus haltbar erklärt).

Scheffer erklärt nach seinen vieljährigen Versuchen und Erfahrungen sein *Pepsinum saccharatum* und folglich auch das jederzeit daraus für kurze Zeit herstellbare *Pepsinum liquidum* für das zweckmässigste und wirksamste Pepsinpräparat, weil bei der Bereitung weder Reagentien zur Anwendung kämen, welche das Pepsin nachtheilig verändern könnten, noch eine Wärme nöthig werde, die die vitale Kraft des Pepsins zu tödten vermöchte, so wie er auch als dabei durchaus erforderlich werdendes Vehikel (S. 387) den Milchzucker der gewöhnlich angewandten Stärke vorzieht, weil Pepsin und Milchzucker nicht auf einander reagiren, und weil auch die Stärke hygroscopisch sey und im feuchten Zustande sehr zum Schimmeln neige.

Die Ermittlung der Dosen, in welchen sein Präparat am zweckmässigsten ordinirt werden müsse, überlässt Scheffer den Aerzten, und er bemerkt in dieser Beziehung nur, dass allemal 5 Gran seines *Pepsinum saccharatum* nach Auflösung in angesäuertem Wasser 60 Gran coagulirtes Eiweiss in 4 bis 6 Stunden auflösen vermöchten, und folglich  $\frac{1}{2}$  Unze des menschlichen Magensaftes entsprechen würde, indem Schröder gefunden habe, dass der normale menschliche Magensaft 24 Proc. coagulirtes Ei-



weiss auflöse. Daneben ist Scheffer der Ansicht, dass der wohlthuende Einfluss des Pepsins auch seine Grenzen habe, und dass z. B. mehrere Grane seines Pepsinum depuratum, von dem 1 Gran 500 Gran coagulirtes Eiweiss in Zeit von 6 Stunden auflöse, im menschlichen Magen mehr schaden als nützen und selbst positiv schädlich werden könnten.

Scheffer vergleicht das nach seinem Verfahren dargestellte Pepsin mit dem, welches im 8. Bande des Handbuchs der Chemie von Gmelin beschrieben worden ist, und findet es davon wesentlich verschieden und zwar so, dass das im letzteren Werke characterisirte Pepsin vielmehr mit dem Gemisch übereinstimme, welches vorhin unter dem Prädicat „Pepton“ besprochen worden ist, so dass es also nicht das natürliche Pepsin repräsentirt.

Endlich so hat Scheffer noch durch Versuche nachgewiesen, dass das Pepsin auch Milch zum Coaguliren bringen kann, während Aerzte der Meinung seyen, dass dieses nur der Labmagen vom Kalbe vermöchte. So brachten z. B. 5 Gran Pepsinum saccharatum 1 Pinte Milch, nachdem er sie in Wasser hatte aufquellen lassen und dann dieser Milch beigemischt hatte, binnen 30 Minuten zum Gerinnen.

Eine anscheinend eben so einfache wie vorzügliche Gewinnungsweise eines wirksamen Pepsins ist von Beale (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 684) ermittelt und angegeben worden. Dieselbe besteht nämlich darin, dass man die Schleimhaut eines völlig frischen Schweinemagens sorgfältig von der Muskelhaut abtrennt, die Schleimhaut dann flach ausbreitet, mittelst eines Schwammes und Wasser den Schleim, Reste von Nahrungstoffen etc. vorsichtig davon entfernt und nun mittelst eines Messerrückens oder eines ähnliche Dienste leistenden Instruments die Oberfläche davon so scharf abschabt, dass die Glandeln zerstört werden und ihr pepsinhaltiger Inhalt ausgepresst wird. Auf diese Weise erhält man den schlüpfrigen Schleim, welcher den reinen Magensaft einschliesst, mechanisch gemengt mit vielen Epitheliumstücken von den zerstörten Glandeln und der schleimigen Membran. Ohne diese, die Wirkung des Pepsins weder verhindernden noch beeinträchtigenden mechanischen Beimischungen zu scheiden (wodurch das Pepsin nur gar zu leicht seine vitalen Wirkungen mehr oder weniger einbüßen würde, wie nach mehreren bisher befolgten Darstellungsweisen) breitet man den Magensaft auf Glasplatten möglichst dünn aus und lässt ihn darauf bei + 37 bis höchstens 38° oder im luftleeren Raume austrocknen, um den festen Rückstand nun zu Pulver zu zerreiben und dieses für den Gebrauch luftdicht in ein Gefäss einzuschliessen, worin es dann beliebig lange unverändert bleibt.

Will man dieses Pulver als solches anwenden, so verordnet man davon 2 bis 3 Grains pro dosi, und lässt gleichzeitig ein mit etwas Salzsäure versetztes Wasser nachtrinken. Man kann das Pulver zum Einnehmen auch mit etwas Kochsalz vermischen; es zeigt dann nur einen schwachen Salzgeschmack. — Einen gut

verdauend wirkenden Liquor erhält man ferner durch ein einstündiges Digeriren von 5 Grains des Pulvers mit 6 Unzen Wasser und 18 Tropfen Salzsäure bei 37°,5, und Filtriren, wobei er klar durchgeht.

#### 4 Alkohole.

##### a. Dreiatomige Alkohole.

*Cellulinum.* Ueber Derivate von Zellstoff und deren Arzneiformen liegt hier Folgendes zu referiren vor:

*Gossypium fulminans.* Zur Erzielung einer *Schiesswolle*, welche das höchste Explosionsvermögen und die grösste Löslichkeit besitzt, hat Mitchell (American. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 241) das folgende Verfahren ermittelt:

Man kocht allemal 2 Theile der rohen Baumwolle mit der Lösung von 1 Theil kohlen saurem Kali in 100 Theilen Wasser einige Stunden lang und unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, wäscht sie dann vollständig aus und lässt sie trocken werden. Nun vermischt man 4 Theile von der rothen sogenannten salpetrigen Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht mit 4 Theilen einer Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht, lässt die Mischung in einem irdenen Topfe erkalten, arbeitet 7 Theile der vorbereiteten Baumwolle hinein, stellt die Masse 4 Tage lang an einem +10 bis 21° warmen Ort ruhig, wäscht dieselbe in kleineren Portionen mit warmem Wasser, bis der grösste Theil der Säure daraus entfernt ist, bringt alle Portionen zusammen in einen Verdrängungsapparat, lässt reines Wasser deplacirend dadurch gehen, bis dasselbe keinen Gehalt an Schwefelsäure mehr bekommt, drückt sie aus und lässt sie trocken werden. Die 7 Theile Baumwolle liefern etwa 11 Theile Schiesswolle,

Die so erzielte Schiesswolle ist völlig weiss, rauh und sandig im Anföhlen, in Aether, Essigäther, Essigsäure und Eisessig, so wie in Mischungen von Aether und Alkohol (1 Theil des ersteren bis zu 3 Theilen mit dem letzteren) sehr auflöslich, explodirt heftig und verbrennt bis auf ein wenig Asche. Noch vollkommener entspricht diese Schiesswolle ihrem Zweck, wenn man sie noch einmal mit einem neuen Säuregemisch behandelt. Sie nimmt dabei noch 1 Procent im Gewicht zu, ist nun völlig löslich und ohne Asche verbrennbar. In bekannter Art bereitet man daraus das

*Collodium simplex* und hat Mitchell daraus auch noch eine lange Reihe von gemischten Collodium-Arten zu verschiedenen medicinischen Endzwecken dargestellt und empfohlen, nämlich

*Collodium stypticum* durch Auflösen einerseits von einer Drachme der Schiesswolle in 2 Unzen Alkohol und 10 Unzen Aether, und anderseits von 2 Unzen Gerbsäure und darauf von 1 Drachme Canadabalsam in einer Mischung von 10 Unzen Alkohol und 2 Unzen Aether, Vermischen beider Lösungen, Sedimentiren lassen und klares Abgiessen.

*Collodium cum Ferro sesquichlorato* durch Auflösen einerseits von 64 Gran Schiesswolle in 2 Unzen Alkohol und 12 Unzen Aether, und anderseits

von 64 Gran Eisenchlorid in 2 Unzen Alkohol und Vermischen beider Lösungen.

*Collodium Aconiti* durch deplacirendes Ausziehen von 2 Unzen Aconitwurzelpulver mit 6 Unzen Aether und so vielem Alkohol, dass der Auszug 8 Unzen beträgt, und Auflösen von 64 Gran Schiesswolle darin.

*Collodium Belladonnae* in derselben Art, wie das vorhergehende, aber mit 2 Unzen Belladonnawurzelpulver.

*Collodium Acidi carbolici* durch Auflösen von 64 Gran Schiesswolle in 2 Unzen Alkohol und 6 Unzen Aether und Vermischen der Lösung mit 1 Drachme Carbolsäure.

*Collodium Zinci sulphocarbolici* durch Auflösen von 64 Gran Schiesswolle in 1 Unze Alkohol und 6 Unzen Aether und Vermischen der Flüssigkeit mit der Lösung von 1 Drachme sulphocarbolisaurem Zink in 1 Unze Alkohol.

*Collodium Thymoli* durch Vermischen der Lösungen von 64 Gran Schiesswolle in 1 Unze Alkohol und 6 Unzen Aether und von 1 Drachme Thymol in 1 Unze Alkohol.

*Collodium Hydrargyri bijodati* durch heisses Lösen von 1 Drachme Quecksilberjodid und  $\frac{1}{2}$  Drachme Jodkalium in 4 Unzen Alkohol, Versetzen der Lösung mit 64 Gran Schiesswolle und darauf mit 4 Unzen Aether, und Schütteln bis zur Lösung der Schiesswolle.

*Collodium Arnicae* durch deplacirendes Ausziehen von 4 Unzen Arnicawurzelpulver mit einer Mischung von 12 Unzen Aether und 4 Unzen Alkohol und darauf mit blossen Alkohol, bis die Colatur 16 Unzen beträgt, und Auflösen von 128 Gran Schiesswolle in derselben.

*Collodium Capsici* durch Behandeln von 4 Unzen Capsicum, 12 Unzen Aether, 100 Gran Schiesswolle und einer hinreichenden Menge von Alkohol in gleicher Art, wie das Vorhergehende.

*Collodium Mezerei* durch Stägiges Maceriren von 4 Unzen Seidelbast mit einer Mischung von 4 Unzen starkem Alkohol und 12 Unzen Aether, Ablassen des entstandenen Auszugs im Verdrängungsgefässe, Nachdeplaciren mit Alkohol, bis der Auszug 16 Unzen beträgt, und Auflösen von 128 Gran Schiesswolle in demselben.

*Collodium Sabinas* durch Behandeln von 4 Unzen gepulverter Sadebaumspitzen in gleicher Art, wie bei dem Collodium Capsici. Ebenso das

*Collodium Piperis nigri* mit 4 Unzen zerstoßenem schwarzen Pfeffer.

*Collodium cantharidale* durch Befeuchten von 4 Unzen Canthariden in einem Verdrängungsgefässe mit einem kleinen Theil von 12 Unzen Aether, deplacirendes Ausziehen der Masse mit einer Mischung von 4 Unzen Alkohol und dem grösseren Theil von den 12 Unzen Aether, Nachdeplaciren mit Alkohol, bis die gesammte Colatur 16 Unzen beträgt, und Auflösen von 80 Gran Schiesswolle in derselben.

Bei allen diesen Vorschriften ist für die festen Substanzen amerikanisches Medicinalgewicht (ounces, Grains etc.) und bei den flüssigen Ausziehemitteln „fluid Ounces“ zu verstehen.

Diese Collodiumformen bekunden wiederum ein besonderes Streben amerikanischer Pharmaceuten, die in der Pharmacie erzielten Beobachtungen der practischen Heilkunde bequem dienstbar zu machen.

*Gossypium fulminans praecipitatum* ist eine aus ihrer Lösung in Aether-Alkohol durch Wasser wieder ausgeschiedene und dadurch, wie Monckhofen (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVI, 356) nachgewiesen hat, von solchen fremden Beimischungen befreite gewöhnliche Schiesswolle, welche sonst, wenn man daraus ein Collodium bereitet und dieses photographisch anwendet, mit in das Silberbad übergehen und dieses nachtheilig verunreinigen. Zu dieser Reinigung löst man 40 Grammen von der in gewöhnlicher

Art dargestellten Schiesswolle in 1 Liter Aether und 1 Liter Alkohol, giesst die geklärte Lösung in 10 Liter reines Wasser, schüttelt gehörig durcheinander, sammelt die dabei sich ausscheidende nun reine Schiesswolle auf einem Mousselinfiltrum und lässt sie trocknen. Je nach der von der ursprünglich angewandten Baumwolle abhängigen Beschaffenheit der rohen Schiesswolle liefern die 40 Grammen derselben nur 20 bis 35 Grammen von dem reinen Präparat. Selbstverständlich können aus der davon abgelaufenen Flüssigkeit der Aether und Alkohol zu neuer Anwendung durch Abdestillation wieder erhalten werden.

Diese gefällte Schiesswolle ist von der gewöhnlichen nicht unerheblich verschieden. Sie bildet nämlich specifisch leichte, aber doch harte krümlige Stücke, welche sich schwer entzünden lassen und dann kaum fortbrennen, und welche sich schon in absolutem Alkohol vollkommen auflösen. Sie soll ein ausgezeichnetes

*Collodium simplex* liefern, welches beliebig jodirt werden kann und weder durch Jodcadmium verdickt und gelatinös, noch durch Jodnatrium oder Jodammonium dünnflüssig wird, wie solches von einem aus gewöhnlicher Schiesswolle bereiteten Collodium bekannt ist.

Schering (Archiv der Pharmacie CXCIX, 123), in dessen vormaliger, jetzt auf eine Actien-Gesellschaft übergegangener chemischen Fabrik diese gefällte reine Schiesswolle bereits dargestellt und offerirt wird, gibt darüber an, dass die fremden Beimischungen einen bräunlichen, schmierigen, bitter schmeckenden Körper von noch nicht ermittelter Natur betreffen, der wegen seiner Löslichkeit in Wasser durch dasselbe bei der Reinigung weggenommen werde, was aber doch wohl nur so zu verstehen seyn dürfte, dass das Wasser nur in Folge des demselben sich zugesellenden Alkohols und Aethers diese Eigenschaft erlangt, weil man sonst nicht einsieht, wie er bei der Bereitung der gewöhnlichen Schiesswolle durch das bekannte sorgfältige Waschen derselben mit Wasser nicht daraus weggenommen werden sollte, es sey denn, dass er von den Fäden für das Wasser unzugänglich eingeschlossen gehalten würde.

*Amylum.* Bei einer Reihe von Versuchen über das Verhalten von *Stärke* und *Dextrin* gegen Jod und Gerbsäure hat Griessmayer (Ann. der Chemie und Pharmacie CLX, 40) nachgewiesen, dass wenn man 3,5 Grammen Stärke mit 50 C.-C. kaltem Wasser anrührt, dann in 300 C.-C. siedendes Wasser einrührt, noch einige Minuten lang kocht und heiss filtrirt, die von einem, dann noch ungelösten Rückstande abfiltrirte klare Kleisterflüssigkeit schon sogleich das *Dextrin* in 2 Modificationen enthält, welche sich beide mit Jod verbinden können, und wovon die eine damit eine *rothe* und die andere eine *farblose* Verbindung erzeugt. Bleibt der Kleister dann längere Zeit (z. B. 10 bis 12 Tage) stehen, so geht die Stärke immer weiter zuerst in das Jod roth färbende Dextrin über, dieses wiederum in das Jod nicht färbende

Dextrin; dasselbe weiter im Zucker und endlich in saure Producte über. Man kann diese Uebergänge sehr gut mit einer Jodlösung und mit Gerbsäure verfolgen. Frischer Kleister wird bekanntlich durch Jod blau gefärbt und durch Gerbsäure wöllig weiss ausgefällt. Setzt man aber nur sehr wenig Jodlösung zu, so erzeugt sich nun beim Umschütteln nur eine röthliche Färbung, weil das Jod rothfärbende Dextrin zum Jod eine grössere Verwandtschaft hat als die Stärke; die blaue Färbung kommt daher erst durch mehr Jod permanent hervor. Bleibt der Kleister stehen, so geht die Stärke ganz in die beiden Modificationen von Dextrin über, und hat dies ganz stattgefunden, so zeigt Gerbsäure keine Stärke mehr an, aber Jodlösung das sich durch Jod roth färbende Dextrin und, wenn sich dieses weiter in die zweite Modification verwandelt hat, so färbt Jodlösung gar nicht mehr, wiewohl diese Modification auch mit Jod in Verbindung tritt und dadurch seine eigne Farbe verliert. Bevor also Stärke in Zucker etc. übergeht, erfährt sie immer erst die Verwandlung in die 2 Dextrinarten nach einander.

Nach Coster (Pharmac. Central-Anzeiger 1872 S. 166) soll die Stärke gegenwärtig häufig mit *Zucker* versetzt werden, damit Hefe darin Gährung hervorbringe. Dieser Zuckergehalt wird sich aber sehr leicht mit kaltem Wasser ausziehen und nachweisen lassen. Die Menge des zugesetzten Zuckers ist nicht festgestellt worden.

Einer anderen Stärke fand Derselbe mittelst eines Mikroskops die Stärke aus den Früchten von *Arachis hypogaea* (woraus bekanntlich in letzterer Zeit häufig Oel ausgepresst wird) beigemischt, welche fast ganz runde Körner bildet.

*Saccharum canneum*. Die Löslichkeit des *Rohrzuckers* in Mischungen von Alkohol und Wasser nach verschiedenen Verhältnissen und bei ungleichen Temperaturen, so wie in *reinem Wasser* ist unter Beihülfe von Rheinbott von Scheibler (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin V, 343) sehr genau ermittelt und das Resultat davon in 4 Uebersichtstabellen aufgestellt worden, von dem die Mittheilung derjenigen hier genügen dürfte, welche die Löslichkeit des Zuckers in Wasser von 0° bis +50° ausweist. Nach derselben enthält eine Lösung, wenn sie gesättigt ist bei

0°	65 Proc. Zucker	30°	69,8 Proc. Zucker
5°	65,2 „ „	35°	72,4 „ „
10°	65,6 „ „	40°	75,8 „ „
15°	66,1 „ „	45°	79,2 „ „
20°	67,0 „ „	50°	82,7 „ „
25°	68,2 „ „		

Von einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung des Rohrzuckers in Wasser kann also ohne grossen Fehler angenommen werden, dass sie im Gewicht aus  $\frac{2}{3}$  Zucker und  $\frac{1}{3}$  Wasser besteht.

Raoult (Compt. rend. LXXIII, 1049) hat gezeigt, dass der *Rohrzucker*, wenn man ihn in Wasser auflöst und die Lösung im *Lichte* aufbewahrt, allerdings sehr langsam (5 Monate) durch Assimilierung von 1 Atom Wasser in Traubenzucker übergeht, auch wenn die Luft völlig davon abgeschlossen wird, während im Dunkeln die Verwandlung nicht vor sich geht. Rohrzuckerlösungen muss man also vom Lichte abschliessen, wenn man sie unverändert aufbewahren will. — Ueber das Ferment, welches den Rohrzucker in

*Traubenzucker* und *Fruchtzucker* verwandelt, wird in „Buchn. N. Repert. XX, 764“ Folgendes mitgetheilt:

Das Ferment ist von Hoppe-Seyler aus der Bierhefe abgetrennt und in der vierten Section für Chemie und Pharmacie bei der letzten Naturforscher-Versammlung in Rostock vorgezeigt worden. Es bildet ein weisses in Wasser lösliches Pulver, welches im trocknen Zustande unverändert aufbewahrt werden kann. Die lebende Bierhefe hält dasselbe zurück und gibt es an Wasser nicht ab; tödtet man indessen dieselbe durch etwas Aether, so lässt es sich durch Wasser ausziehen und es kann dann aus der Lösung gewonnen werden. Die Lösung in Wasser bewirkt die Verwandlung des Rohrzuckers so rasch, dass man darauf einen Vorlesungsversuch gründen kann. Denn als Hoppe-Seyler eine Lösung von Rohrzucker im Soleil'schen Polarisations-Apparate mit etwas von einer klar filtrirten Lösung des betreffenden Ferments versetzt hatte, zeigte der genannte Apparat bereits im Verlauf von etwa einer Stunde eine starke Verminderung in der Rotation nach Rechts.

Bekanntlich hat man bisher angenommen, dass die Stärke =  $C_6H^{10}O_5$  in analoger Weise sowohl mittelst Diastas als auch mit verdünnter Schwefelsäure unter geeigneten Umständen durch Incorporation von 1 Atom Wasser *vollständig* in Traubenzucker =  $C_6H^{12}O_6$  übergeführt werde. Nach zahlreichen Versuchen von Schulze & Märker (der Naturforscher, 1872 Nro. 27) scheint nun aber darin ein merkwürdiger Irrthum aufgefasst worden zu seyn. Selbst unter den günstigen Verhältnissen vermochten jene Herren aus 100 Theilen Stärke mit einem grossen Ueberschuss von dem Diastas nur 48,9 Theile Traubenzucker zu erzielen, welche sie durch eine weitere Behandlung mit einer grösseren Menge von dem Diastas allmählig auf 51,7 Theile steigern konnten. Daraus folgt also, dass die Schwefelsäure die Verwandlung der Stärke in Traubenzucker *vollständig* zu vermitteln vermag, das Diastas aber nur *zur Hälfte*, während die andere Hälfte daneben isomerisch in Dextrin verwandelt wird, welches vielleicht mit dem Traubenzucker eine Verbindung =  $C_6H^{10}O_5 + C_6H^{12}O_6$  eingeht, die dem weiteren Einfluss von Diastas widersteht. Ist diese Verbindung nicht das von Anthon (Jahresb. für 1859 S. 136) aufgestellte Glucogen? Zu ähnlichen, aber nicht so klaren Resultaten ist auch schon Musculus (Jahresb. für 1860 S. 158) gekommen.

Im Jahresberichte für 1870 S. 369 ist die Vorschrift zu einer *Glycerin-Kupferoxyd-Natron-Lösung* mitgetheilt worden, welche



Löwe zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers besonders geeignet erklärt. Er gibt nun (Zeitschrift für analyt. Chemie X, 452) nachträglich darüber an, dass er diese Lösung über 1 Jahr lang aufbewahrt und auch dann noch eben so unverändert wie völlig brauchbar gefunden habe, so dass er Veranlassung nimmt, die folgende etwas abgeänderte und bessere Bereitungsweise für die Prüfung vorzulegen:

Man vermischt 15,305 Gramm von dem bereits herzustellen angegebenen *Kupferoxydhydrat* =  $\text{CuH}$  (welche 40 Gramm von reinem krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyd entsprechen), 30 Gramm *Glycerin* und 80 Cub.-Centim. *Natronlauge* von 1,34 spec. Gewicht mit 160 Cub.-Centim. Wasser, bewirkt durch Erwärmen im Wasserbade vollständig klare Auflösung und verdünnt dieselbe bis zu genau 1155 Cub.-Cent. Von dieser Flüssigkeit entsprechen allemal 10 Cub.-Centim. genau 0,05 Gramm wasserfreiem Traubenzucker.

Zur Nachweisung von Traubenzucker hat Löwe auch eine *Glycerin-Wismuthoxyd-Natron-Lösung* mit fast sicherem Erfolge, wie die Methode von Böttger (Jahresb. für 1870 S. 371) anwendbar gefunden, welche auf folgende Weise hergestellt wird:

Man vermischt 15 Gramm basisch-salpetersaures Wismuthoxyd mit 30 Gramm Glycerin, 60 bis 70 Cub.-Centim. Natronlauge von 1,34 specif. Gewicht und 150 bis 160 Cub.-Centim. Wasser, und behandelt die Mischung im Wasserbade, bis sich daraus eine völlig klare Lösung erzeugt hat.

Diese Lösung kann bis zu 700 bis 800 Cub.-Centim. ohne irgend welche Ausscheidung verdünnt werden. Setzt man sie aber zu einer Flüssigkeit, welche Traubenzucker enthält, so erfolgt, langsam in der Kälte und rascher beim Erhitzen, Reduction des Wismuthoxyds zu Metall, welches sich als ein so fein zertheiltes Pulver mit einem röthlichen Stich ausscheidet, dass es sehr gerne mit durch ein Filtrum selbst von bestem Papier geht, und welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol beim Zerreiben einen Metallglanz annimmt, um vielleicht als Lüster verwandt werden zu können. Durch Erhitzen unter Ausschluss der Luft schmilzt es zu einem Regulus von Wismuth zusammen, und glaubt Löwe, dass auf diese Weise vielleicht vortheilhaft auch ein reines und namentlich arsenfreies Wismuthmetall herzustellen seyn dürfte.

Ob diese Wismuth-Flüssigkeit auch zu einer quantitativen Bestimmung des Traubenzucker justirt und angewandt werden kann, muss noch dahingestellt bleiben, und führt Löwe darüber nichts an.

Scheibler (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin V, 928) und Feltz (Compt. rend. LXXV, 962) zeigen unabhängig von einander, dass die Fehling'sche alkalische Kupferlösung auch durch Rohrzucker reducirt wird, wiewohl nicht so bedeutend, als durch Traubenzucker, aber doch in so weit, dass die Bestimmung des letzteren in einer Mischung mit Rohrzucker kein

genaues Resultat gewähren kann, und dass, wenn eine Lösung von Rohrzucker aus der Fehling'schen Kupferlösung etwas Kupferoxydul abscheidet, daraus noch nicht sicher ein Gehalt an Traubenzucker folge. Anscheinend findet diese reducirende Wirkung insbesondere dann statt, wenn beide Zuckerarten zusammen vorkommen.

*Mel crudum.* Ludwig (Archiv der Pharmacie CCI, 423) theilt jetzt die Resultate mit, welche sein Schüler Scheitz unter seiner Leitung bei Versuchen über die riechenden und färbenden Bestandtheile des *Honigs* schon 1865 erhalten hatte.

Es wurden 4 Unzen eines schönen weissen und neutral reagirenden Honigs mit einem gleichen Volum kaltem Alkohol vermischt, der sich ausscheidende Traubenzucker abfiltrirt und das Filtrat mit Aether vermischt, um dadurch den vorhandenen Fruchtzucker auszuschcheiden und zu entfernen. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde mit Kalkwasser vermischt, wodurch sich ein grosser Theil des Aethers oben auf absonderte, welcher abgenommen und verdunstet eine *gelbliche wachsartige und stark nach Honig riechende Substanz* zurückliess, die sich mit concentrirter Schwefelsäure röthlich färbte. Wurde dann die mit Kalkwasser versetzte und von der Aetherlösung getrennte wässrige Flüssigkeit zur Syrupdicke verdunstet, so zeigten sich selbst nach 3 bis 4 Wochen noch keine Krystalle von milchsaurem Kalk. Das syrupdicke Liquidum wurde daher nun mit Wasser verdünnt, der Gehalt an Kalk durch Schwefelsäure ausgefällt, dann mit Aether ausgeschüttelt und die Auszüge verdunstet; sie hinterliessen dann eine sehr und der Essigsäure ähnlich sauer riechende Flüssigkeit, welche mit etwas Wasser verdünnt und destillirt ein Destillat gab, welches sauer reagirte und stark nach Honig roch, worin aber weder Essigsäure noch Ameisensäure mit Eisenchlorid erkannt werden konnten, welches aber aus salpetersaurem Silberoxyd ein wenig Silber reducirte.

Der Rückstand in der Retorte wurde dagegen durch Eisenchlorid dunkelgrün und auf Zusatz von Ammoniak oder essigsauerm Natron braun, woraus vorhandene eisengrünende Gerbsäure folgt.

Da der Honig ganz neutral war, bei seiner Behandlung sich aber freie Säuren zeigten, so vermuthet Ludwig, dass der Honig sich leicht säuernde Aldehyde enthalten habe.

*Giftiger Honig.* Der Bürgermeister Haan (Station an der Köln-Elberfelder Eisenbahn) hat nach der „Bunzl. Apothekerzeitung XVII, 587“ bekannt gemacht, dass den in der Umgebung der dortigen Arsensäure-Fabrik wohnenden Bienenzüchtern verboten worden sey, den in diesem Jahr (1872) gewonnenen Honig zu verkaufen, weil eine von Sachverständigen vorgenommene Untersuchung ergeben habe, dass derselbe eine der Gesundheit nachtheilige Menge von Arsenik enthalte.

*Mel depuratum.* In der „Bunzl. Pharmaceutischen Zeitung XVII, 60“ gibt ein Dr. M. in P. an, dass der gereinigte Honig,

wenn man ihn mit 2 bis 3 Proc. Kartoffelstärkesyrup vermische, auch im Winter nicht erstarre, und dass er diesen Zusatz für ganz unschuldig erachte (ob auch Aerzte und Visitatoren von Apotheken?).

*Mel Rosarum.* Um die unangenehme Eigenschaft des nach gewöhnlichen Vorschriften bereiteten Rosenhonigs, beim Aufbewahren allmählig Traubenzucker abzusetzen und dadurch schliesslich ganz zu erstarren, in Folge dessen derselbe immer verschiedener, unsicherer und unansehnlicher wird, und von der Ansicht geleitet, dass auch das vorgeschriebene Ausziehen unvollkommen erfolge, hat Trembly (American Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 203) die Bereitung eines sogenannten *Fluid-Extracts* (Extractum fluidum) aus den Rosenblumen ermittelt, womit man jeden Augenblick einen wirksamen und präsentirbaren Rosenhonig ex tempore herstellen, und welches auch noch andere zweckmässige Anwendung finden kann, und zwar auf folgende Weise:

Die getrockneten Rosenblätter werden gepulvert, dann 2 Unzen davon mit etwas von 5 Unzen starkem Alkohol durchfeuchtet in ein Verdrängungsgefäss gebracht, der Rest von den 5 Unzen des starken Alkohols oben aufgegossen, wenn dieser durchgegangen, ein Gemisch von  $5\frac{1}{2}$  Unze eines verdünnten Alkohols und  $\frac{1}{2}$  Unze Glycerin und dann noch mal so viel verdünnter Alkohol deplacirend durchgehen gelassen, dass der gesammte Auszug 12 Unzen beträgt. Die davon zuerst mit dem starken Alkohol durchgegangenen 4 Unzen versetzt man mit  $\frac{1}{2}$  Unze Glycerin und lässt sie bis zu 2 Unzen freiwillig verdunsten; daneben vermischt man die übrigen 8 Unzen des Auszugs mit 2 Unzen Glycerin, verdunstet sie bei höchstens  $+60$  bis zu  $3\frac{1}{2}$  Unze und vermischt diesen Rückstand mit den zuerst erhaltenen 2 Unzen und noch  $\frac{1}{2}$  Unze Glycerin, so dass das nun fertige „Fluid-Extract“ genau 7 Unzen beträgt. Dasselbe ist frei von Alkohol, aber in Folge des Glycerins jahrelang unverändert aufzubewahren.

Man kann dieses Präparat schon direct zum Auspinseln des Mundes und Schlundes verwenden, dasselbe auch dazu beliebig mit Wasser verdünnen, und vermischt man davon 1 Gewichtstheil mit 3 Theilen Mel depuratum, so hat man einen empfehlenswerthen Rosenhonig.

*Dulcit* (Dulcin, Melampyrin) =  $C^6H^{14}O^6$ . Bekanntlich hat diese Zuckerart dieselbe Zusammensetzung wie der Mannit (Jahresber. für 1865 S. 166) und ist dieser Mannit von Linnemann (das. für 1862 S. 175) aus Traubenzucker =  $C^6H^{12}O^6$  durch nascirenden Wasserstoff künstlich hervorgebracht worden. In ganz analoger Weise mittelst Natrium-Amalgam hat jetzt Bouchardat (Compt. rend. LXXIII, 199) den Dulcit aus der Lactose (Jahresb. für 1856 S. 137) oder, wie er diesen Körper nennt, aus invertirtem Milchzucker =  $C^6H^{12}D^6$  durch Einführung von 1 Aequivalent Wasserstoff künstlich dargestellt. Wie sich also der Traubenzucker zum Mannit verhält, ebenso verhält sich die Lactose zum Dulcit.

Der künstlich hergestellte Dulcit bildet kleine, harte und zwischen den Zähnen knirschende, aber kaum süß schmeckende Krystalle, welche bei  $+187^{\circ}$  schmelzen und, gleichwie der Mannit, unter gewöhnlichen Umständen nicht der Weingährung fähig sind. Starker Alkohol löst nur wenig davon auf und Wasser von  $+21^{\circ}$  auch nur etwa 4 Proc. — Aus diesem Dulcit hat ferner Bouchardat (Chemisches Centralblatt 3 F. III, 550) mittelst Ammoniak etc. eine neue künstliche Base hervorgebracht und

*Dulcitamin* genannt, zusammengesetzt nach der Formel  $C^{12}H^{30}NO^{10}$ . Das Weitere darüber muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Bouchardat (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XV, 375) betrachtet den Dulcit als nach der doppelten Formel  $=C^{12}H^{28}O^{12}$  zusammengesetzt und als einen *6atomigen Alkohol*, weil es ihm gelungen ist, daraus nach einander 6 Atome Wasser auszuschcheiden und diese entsprechend durch Essigsäure in der Weise zu ersetzen, dass daraus neutrale Körper hervorgehen, welche die Natur der wahren Säure-Aether besitzen. Das Specielle darüber muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Nachher (am angef. O. p. 440) hat Bouchardat die Haloidäther des Dulcit mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure dargestellt und beschrieben.

*Orcin*. Diese Zuckerart ist von Vogl & Henninger (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 108) künstlich durch Synthese hervorgebracht worden.

*Glycerinum*. Die im vorigen Jahresberichte S. 325 nach Linemann & v. Zotta mitgetheilten Angaben, dass bei einer destillirenden Behandlung des *Glycerins* mit Chlorcalcium ausser mehreren anderen Producten auch Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) und Glycerinäther  $=C^{12}H^{20}O^6$  erzeugt würden, und dass dieser Glycerinäther mit dem Monoallylin  $=C^{12}H^{24}O^6$ , welches Tollens unter den Producten der Destillation des Glycerins mit Oxalsäure gefunden zu haben angegeben hatte, identisch sey, welche Identität dann bald darauf auch Gegerfelt (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin IV, 919) nach seinen Versuchen für nicht unmöglich halten zu können glaubte, haben Tollens (Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 528) veranlasst, die Richtigkeit des ihm gemachten Vorwurfs gründlich zu prüfen, zumal ihm derselbe schon dadurch ungerechtfertigt erschien, dass sein Monoallylin einen Siedepunkt von  $+225$  bis  $246^{\circ}$  ausgewiesen hatte und der Glycerinäther bei  $+169$  bis  $172$ , mithin um  $60$  bis  $70^{\circ}$  niedriger sieden sollte.

Das Resultat der neuen Versuche von Tollens besteht nun darin, dass bei der destillirenden Behandlung des Glycerins mit Oxalsäure allerdings unter den Producten nicht allein Phenyl-Alkohol und der Glycerinäther, sondern entschieden auch das Monoallylin nachgewiesen werden kann.

## Pinguedines. Fette.

*Verseifung.* Prof. Bock in Kopenhagen (Polyt. Centralblatt für 1872 S. 1438) hat die Ursache gefunden, warum die starren Fette sich mit Wasser so schwer und erst bei hoher Temperatur in geschlossenen Gefässen in Glycerin und in Fettsäuren verwandeln. Sie besteht nämlich darin, dass die kleinen Fettkügelchen in eine zarte Hülle von Albumin eingeschlossen sind, die man durch Behandeln mit etwas concentrirter Schwefelsäure zerstören kann, worauf das davon entkleidete Fett schon in offenen Gefässen beim Kochen mit Wasser in Glycerin und in Fettsäuren übergeht. War das Fett vorher durch Waschen mit Wasser völlig von Schwefelsäure befreit worden, so gibt die wässrige Flüssigkeit beim Verdunsten ein ziemlich reines Glycerin, aber die abgeschiedenen Fettsäuren enthalten die Bruchstücke von den Albuminhüllen mechanisch beigemischt und müssen dieselben erst durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure etc.) beseitigt werden, bevor sie zu Elainsäure (Olein des Handels), Stearinsäure und Palmitinsäure in gewöhnlicher Art weiter bearbeitet werden können.

*Stearinsäure.* Zur Prüfung der *Stearinsäure* und insbesondere der sogenannten Stearinkerzen auf eine Verfälschung mit dem billigeren Paraffin empfiehlt Hock (Zeitschrift des allgem. oesterr. Apothekervereins X, 374) das folgende Verfahren:

Man behandelt wenigstens 5 Grammen von der Stearinsäure in der Wärme mit nicht zu starker Kalilauge. Es bildet sich dabei eine Lösung von stearinsaurem Kali, in welcher etwa vorhandenes Paraffin in kleinen geschmolzenen Kügelchen umherschwimmt, welche sich dann wohl einen grossen Theil nach auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu einem beim Erkalten erstarrenden Kuchen erheben, aber auch in erheblicher Menge suspendirt bleiben, jener Kuchen also keinen richtigen Begriff von dem Belang der Verfälschung geben kann. Eben so kann man das ungelöst gebliebene und in der Flüssigkeit schwimmende Paraffin auch durch Ausschütteln mit einem Lösungsmittel nicht völlig ausziehen. Die völlige quantitative Ausziehung gelingt aber, wenn man die noch warme Lösung mit den Paraffinkügelchen mit Kochsalz versetzt; das dadurch erzeugte stearinsäure Natron scheidet sich alsdann in Gestalt einer krümeligen Masse ab, welche die Paraffinkügelchen nur so einschliesst, dass man diese daraus nach dem Erhalten und Erstarren auf einem Filtrum zurückbehält, wenn man die Masse darauf mit kaltem Wasser oder sehr verdünntem Weingeist deplacirend wäscht, bis das stearinsäure Natron, Chlorkalium etc. daraus aufgelöst und durchgeführt worden sind. Die dann zurückgebliebene Paraffinmasse ist nun aber noch nicht rein, sondern man muss sie durch wiederholt aufgegossenen Aether in so weit, als sie wirklich Paraffin ist, völlig in Lösung bringen und die durchgehende Aetherlösung auf einem tarirten

Schälchen verdunsten, um dann durch Wiederwägen die Menge des Paraffins zu erfahren.

*Cera flava.* Das *gelbe Wachs*, welches in der Provinz Lorraine (Lothringen) gewonnen wird, ist von Guyot (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XV, 60) beschrieben worden.

Dasselbe kommt nur selten in den Handel, weil es die dortigen Kerzenfabrikanten direct den Producenten abkaufen.

Es ist schön gelb, riecht honigartig, verräth Zucker im Geschmack, zeigt sich glatt auf dem Bruch, schmilzt bei  $+61^{\circ},5$ , hängt sich nicht an die Zähne beim Kauen, und ergab bei der Analyse

Palmitinsaures Keryloxyd (Myricin)	69,5 Proc.
Cerotinsäure (Cerin)	18,0 „
Cerelain	11,5 „

Schwefelkohlenstoff löst dieses Wachs fast vollständig auf, die Lösung hat dann eine lebhaft goldgelbe Farbe und der Rückstand ist weiss. Concentrirte Schwefelsäure bringt in der Kälte keine Färbung hervor, aber beim Erhitzen färbt sie sich damit grünlich mit braunen Streifen, und beim Durchschütteln verwandelt sich alles in eine dunkelbraune Masse. Zinkchlorür zeigt in der Kälte keine Wirkung darauf, aber beim Erhitzen ertheilt es dem Wachs eine schwach grünliche und beim Durchrühren eine grünlich gelbbraune Färbung. Salpetersäure bleicht das Wachs ein wenig, beim Erhitzen aber völlig und ohne einen weissen Schaum hervorzubringen, etwa bei  $+90^{\circ}$  bis  $+95^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit einer Lösung von Kalibichromat und Schwefelsäure wird das Wachs schwarzbraun, ohne sich dann beim Waschen mit Wasser zu entfärben. Durch Phosphorsäure wird das Wachs nicht verändert aber beim Erhitzen damit hellgelb.

Ueber die Erzeugung des Wachses von den Bienen sind S. 229 dieses Berichts neue Ansichten mitgetheilt.

Donath (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins X, 653) hat ferner die Prüfungsmethoden des Wachses auf Verfälschungen mit Fichtenharz, Talg, Stearinsäure, japanischem Wachs und Paraffin von Landolt, Dullo, Fehling und Gottlieb (wie sie und mehrere andere in fast allen vorhergehenden Jahresberichten immer mitgetheilt worden sind) aufgestellt und kritisch besprochen, und dann, gestützt auf dieselben und auf seine eigenen Erfahrungen, ein mit der alleinigen Ausnahme von Paraffin alle jene genannten Verfälschungen ausweisendes Prüfungsverfahren daran geknüpft, welches er auf das verschiedene Verhalten des wahren Wachses und der genannten fremden Körper gegen eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron im Sieden gründet:

Man kocht nämlich ein nussgrosses Stück von dem zu prüfenden Wachse mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron 5 Minuten lang:

a. Entsteht dabei eine Emulsion, welche auch nach dem Erkalten bleibt, so ist das Wachs mit Fichtenharz, Talg, Stearinsäure oder japanischem Wachs verfälscht.



Kocht man dann ein damit als verfälscht erkanntes Wachs mit mässig concentrirter Kalilauge einige Minuten lang und setzt dann Kochsalz zu, so erfolgt, wenn *Fichtenharz*, *Talg* oder *Stearinsäure* vorhanden waren, eine ganz grobflockige Ausscheidung von gebildeter Seife, dagegen, wenn *japanisches Wachs* beigemischt worden war, eine Abscheidung eines äusserst feinkörnigen Magmas, welches Niemand, der nur einmal den Versuch mit japanischem Wachs gemacht hat, in Zweifel lässt, wiewohl man auch noch zur völligen Sicherheit das specifische Gewicht des fraglichen Wachses zu Rathe ziehen kann. (Jahresb. für 1870 S. 379).

b. Schwimmt aber nach dem Kochen mit der Lösung von kohlen saurem Natron die Wachsmasse vollständig als eine Fettschicht oben auf der gewöhnlich nur wenig gelb gefärbten wässrigen Flüssigkeit, so ist das Wachs entweder rein oder mit *Paraffin* verfälscht.

Für die weitere qualitative und quantitative Ermittlung des Paraffins findet Donath die von Landolt etc. (Jahresb. für 1870 S. 378) angegebene Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure nur bei Gegenwart grösserer Mengen von Paraffin anwendbar, weil er, gleichwie schon Breitenloher, gefunden hat, dass concentrirte Schwefelsäure bei  $+100^{\circ}$  auch auf Paraffin einwirkt, kleinere Mengen davon also der Entdeckung entgehen und eine quantitative Bestimmung desselben nicht genau werden kann. Dagegen hat er die von Wagner (Jahresber. für 1867 S. 321) empfohlene Ermittlung und quantitative Bestimmung des Paraffins durch das spec. Gewicht so genügend befunden, dass man damit noch 4 Proc. Paraffin im Wachs nachweisen kann.

Die Bestimmung des spec. Gewichts des Wachses führt Donath in der Weise aus, dass er das betreffende Wachs schmilzt, bis keine Luftblasen mehr daraus aufsteigen, dann in Hölle nformen ausgiesst, die erhaltenen Stangen auf einer glatten Fläche walzt, bis sie eine ganz ebene und glatte Oberfläche erhalten haben, angemessen lange und gewogene Stücke davon in einem Pycnometer mit Wasser übergiesst und ihnen darin eine Lage gibt, dass sie wegen ihrer specif. Leichtigkeit nicht aus dem Wasser hervorrag en, der Pycnometer also ganz über sie her mit Wasser angefüllt, und die Bestimmung des spec. Gewichts dann in bekannter Weise ausgeführt werden kann.

Man hat dieser Methode durch das specif. Gewicht wohl den Vorwurf gemacht, dass auch Talg und Stearinsäure das specif. Gewicht des Wachses erniedrigen und die Erniedrigung durch dieselbe und durch Paraffin mittelst japanischem Wachse wieder ausgeglichen seyn könnte (Jahresber. für 1870 S. 379), aber die Gegenwart dieser Körper würde sich ja schon bei der oben erwähnten einleitenden Prüfung mit der Lösung von kohlen saurem Natron ergeben, deren Ausführung hier also vorausgesetzt werden muss. Auch glaubt Ref. hier an Hager's Methode (Jahresb. für 1869 S. 344) mit Petroleumäther erinnern zu sollen.

Will man dann die bei a durch Kochsalz erhaltene grobflockige Ausscheidung weiter verfolgen, ob man darin Fichtenharz oder Talg oder Stearinsäure vor sich hat, so prüft man zuerst das Wachs auf das *Fichtenharz*, indem man ein nussgrosses Stück davon mit concentrirter Salpetersäure  $\frac{1}{4}$  Stunde lang kocht, dann kaltes Wasser auf das oben aufschwimmende Wachs spritzt, bis dieses erstarrt ist, und die saure Flüssigkeit abgiesst, aus der sich dann, wenn Harz zugegen ist, beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser ein gelblicher flockiger Körper ausscheidet, der sich in Ammoniak mit rothbrauner Farbe löst.

Findet man kein Fichtenharz, so setzt man die Untersuchung auf *Talg* und *Stearinsäure* fort und zwar nach Donath am zweckmässigsten in der von Fehling (Jahresber. für 1858 S. 162) angegebenen Weise.

Die Anwendung von kohlensaurem Natron bei der Wachsprüfung ist übrigens nicht mehr ganz neu, indem sie schon von Geith und Overbeck (Jahresber. für 1851 S. 140) und Dullo (das. für 1864 S. 207) als zweckmässig erkannt worden ist, aber Donath hat ihr nun eine allgemeine Bedeutung zur Einleitung der Wachsprüfung ertheilt.

Hardy (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XV, 218) hat die Verfälschung des Wachses mit Talg mittelst Alkohol auf folgende einfache und sinnreiche Weise zu ermitteln gesucht.

Zunächst ermittelte er das specif. Gewicht von selbst bereitetem Rindstalg und fand es = 0,8863. Dann machte er ein Gemisch von Alkohol und Wasser, worin dieser Talg suspendirt blieb, also dasselbe spec. Gewicht hatte. Dasselbe zeigte am hunderttheiligen Alkoholometer 71 bis 72°, welches den alkoholometrischen Tabellen nach einem spec. Gewicht von 0,882 bis 0,8857 entspricht; nun hat das Wachs ein spec. Gewicht von 0,962 bis 0,963, und es bleibt daher in einem Alkohol von 29° suspendirt schwebend. Hiernach kann man die Verfälschungsgrade des Wachses bestimmen, wenn man in der genannten Weise das richtige Alkoholgemisch bereitet, d. h. worin das fragliche Wachs schwebt, und die Dichte des Gemisches mittelst eines Areometers prüft. Zeigt z. B. das Alkoholometer

29°	so enthält das Wachs	100 Proc.	Wachs,
39°,63	" " " "	75	" "
50°,25	" " " "	50	" "
60°,87	" " " "	25	" "
71°,50	" " " "	0	" "

Was in der letzten Zahlenreihe an 100 fehlt, betrifft natürlich die beigemischte Menge von Talg in Procenten, und ob dieses wirklich Talg ist, muss ebenfalls noch nach anderen Methoden ermittelt werden, indem es sich hier ja nur um eine quantitative Bestimmung desselben handelt, welche auch nur als sehr annähernd angesehen werden kann, da ja das specif. Gewicht so wohl des Wachses als auch des Talges etwas variirt.

Als billigstes und zu allen Pomaden, Salben, Ceraten und Pflastern geeignetes Ersatzmittel für Wachs offerirt die Wiener Drogenhandlung J. Fankal eine

*Ceresin* genannte Substanz, den Centner zu 100 Gulden, das Pfund also zu 20 Groschen. Dieselbe ist nun von A. R. . . (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 371) beschrieben und chemisch auf ihre Natur untersucht worden.

Sie bildet dünne, runde, einige Zoll im Durchmesser haltende, tadellos weisse und völlig geruchlose Scheiben, welche härter als weisses Wachs und an den Rändern durchscheinend sind, auf dem Bruch einige Aehnlichkeit mit echtem Wachs zeigen, sich aber weder zwischen den Fingern noch in warmem Wasser kneten lassen, und erst zwischen 77°,5 und 78°,75 schmelzen. Säuren und Alkalien haben weder in der Kälte noch in der Wärme durchaus keine Einwirkung darauf, und nehmen also auch die letzteren keine Spur davon auf. In höherer Temperatur liess sich die Substanz ohne irgend welche Veränderung überdestilliren. Bei einer Elementar-Analyse wurden darin nur Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss gefunden, wie sie die verschiedenen Paraffine bilden, und A. R. daher das neue Wachssurrogat für Paraffin erklärt, zumal er keine andere Verschiedenheit auffinden konnte, als den Preis, indem im Handel 100 Pfund Paraffin nur 70 aber von dem Ceresin 100 Gulden kosten. Um das Paraffin im Ansehen dem weissen Wachs ähnlicher zu machen, hat man dasselbe geschmolzen und dann langsam erkalten gelassen. A. R. glaubt indessen, dass das für Wachs empfohlene Paraffin nicht aus Steinkohlentheer, sondern aus dem „Gallizisches Erdwachs“ genannten rohem Paraffin hergestellt worden sey. — Ueber die Verwendbarkeit des Paraffins zu Salben etc. mögen Bienert's Erfahrungen im Jahresberichte für 1868 S. 391 nachgelesen werden.

Dass das Wachs häufig mit *Paraffin* verfälscht wird, darüber sind in den vorhergehenden Jahresberichten wiederholte Mittheilungen gemacht worden, und A. R. hat ein gelbes Bienenwachs im Handel angetroffen, welches nur ein durch Curcuma gelb gefärbtes Paraffin war, und welches bei Hausfrauen schon oft einen räthselhaften Aerger hervorgerufen habe, wenn sie daraus durch Kochen mit Pottasche eine sogenannte Zimmerwiche hätten herstellen wollen, da solches mit Paraffin ja gar nicht gelingen konnte.

*Cera japonica* wird bekanntlich in Japan, Brasilien, Ost- und Westindien von *Rhus succedanum* gewonnen und seiner ganzen Menge nach als Palmitin =  $C^{61}H^{100}O^3 + 3C^{32}H^{62}O^3$  angesehen. Roucher (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 20) weist nun nach, was sich nach den bisherigen Angaben darüber wohl schon vermuthen liess, dass es als eine besondere Modification von dem Palmitin, wie wir dasselbe nicht allein aus verschiedenen Fettmassen von Thieren und Pflanzen zu isoliren, sondern auch aus Glycerin und Palmitinsäure künstlich hervorzubringen gelernt haben, und welches wir hier *gewöhnliches Palmitin* nennen wollen,

angesehen werden muss, weil es einen anderen Schmelzpunkt hat, nämlich =  $+54^{\circ}$ , und weil es durch Erhitzen über diesen Punkt hinaus einen Schmelzpunkt von nur  $+42^{\circ}$  annimmt, dasselbe also selbst in 2 Modificationen auftreten kann. Eine dritte Modification mit einem anderen constanten Schmelzpunkt vermochte Roucher daraus nicht zu erzielen. In letzterer Beziehung zeigt das japanische Wachs wohl einige Aehnlichkeit mit dem Stearin und dem gewöhnlichen Palmitin, aber auch wieder seine Abweichung, denn während es nur 2 Modificationen mit verschiedenen Schmelzpunkten annehmen kann, vermochte Duffy bekanntlich von den beiden letzteren Fetten 3 Modificationen mit ungleichen Schmelzpunkten durch Ueberhitzung, nämlich ein

Stearin von  $+51,5$   $+64,2$   $+68,2$  Schmelzpunkt

Palmitin „  $+46^{\circ}$   $+61,7$   $+62,8$  „

hervorzubringen, welche 3 Modificationen dem entsprechend auch ein ungleiches specifisches Gewicht und eine verschiedene äussere Beschaffenheit besitzen.

Für das in letzterer Zeit so häufig und billig vorkommende japanische Wachs ist dieses Verhalten sehr wohl zu beachten, weil es erklärt, wie der Schmelzpunkt desselben bisher von  $+42^{\circ}$  bis  $+55^{\circ}$  variirend hat gefunden werden können, wodurch man schon zu der Annahme verleitet worden ist, dass es selbst natürlich nicht immer gleich, oder mit einem anderen Fett versetzt oder auch ganz substituirt worden seyn könnte, während jene Differenzen doch offenbar schon dadurch herbeigeführt seyn können, dass man das in Europa importirte japanische Wachs bei ungleich hohen Temperaturen schmilzt, um es dann in flachen Schalen zu den plattrunden Kuchen erstarren zu lassen, worin es uns bekanntlich der Handel darbietet.

In diesen plattrunden Kuchen scheint es gar nicht importirt zu werden, denn Roucher bekam es durch Fournez als originelle Waare in ungefähr 500 Grammen schweren *cubischen Stücken*, welche mit einer weisslichen Inflorescenz bedeckt waren und der weissen Seife in cubischen Stücken ähnlich aussahen. Dasselbe blieb von  $+40$  bis  $45^{\circ}$  noch opak, wurde dann bis zu  $+50^{\circ}$  durchsichtig, ohne eigentlich zu fliessen, bis es bei  $+54^{\circ}$  völlig klar und flüssig war. Erhitzt man es aber rasch über  $+54^{\circ}$  hinaus und wirft man es nach dem Erkalten in Wasser von  $+42^{\circ}$ , so schmilzt es darin zu einem durchsichtigen Liquidum, woraus folgt, dass das natürliche Wachs bei  $+54^{\circ}$  schmilzt und nach der Veränderung durch Ueberhitzung schon bei  $+42^{\circ}$ , und dass der Schmelzpunkt dann um  $12^{\circ}$  abgenommen hat.

Eigenthümlich zeigt sich das japanische Wachs auch noch dadurch, dass es in weit niedriger Temperatur schmilzt wie gewöhnliches Bienenwachs (welches bekanntlich bei  $+62$  bis  $64^{\circ}$  schmilzt), dass es aber doch viel härter und spröder ist, wodurch die Resultate von Versuchen bedingt sind, welche Roucher über die Ersetzung des Bienenwachses durch das japanische Wachs zu Cö-raten bekam, in Folge welcher er für diese Substitution so grosse

Vorsicht empfiehlt, dass man es besser gar nicht und um so mehr nicht verwendet, als es bekanntlich stets schon ranzig riecht und dann immer ranziger wird, viel leichter und rascher, als das Bienenwachs.

*Cera chinensis.* Ueber das *chinesische Wachs* (Pe-la) werden interessante Nachrichten von Cooper (Travels of a Pioneer of Commerce in Pig-Tail and Pellicots, on an Overland Journey from China towards India. London 1871. Murray) im „Pharmac. Journal and Transact. 3. Ser. II, 569“ mitgetheilt, welche die Erzeugungsweise desselben specieller, als bisher bekannt war, ausweisen, leider aber weder das Insect noch die Pflanze, welche sich bei der Erzeugung betheiligen, feststellen. Die Production dieses Wachses betrifft eine grossartigere und ausgedehntere Industrie, als wir bisher anzunehmen wagten, und sie begründet in der Provinz *S'zchuan* nächst dem Seidenbau eine Hauptquelle des grossen Reichthums der Bewohner. Die Eier der Insecten werden hier alljährlich aus den Districten von Hochin (Hoking) und Why-li-tzou in der Provinz Yumann von Kaufleuten importirt, die sich daselbst ausschliesslich nur mit der Production der sogenannten *weissen Wachseier* (Pala-tan) genannt) beschäftigen, in Folge dessen sich die Wachsproduzenten in *S'zchuan* gar nicht um die Erzielung derselben bekümmern. Die Bäume, auf welchen sich dann die Eier entwickeln und das daraus hervorgehende Insect das Wachs erzeugen sollen, werden etwa 8 Fuss vom Boden so gekappt, dass sie nur einen Ast behalten. Die Eier werden dann, nachdem sie in die Blätter der Bäume zu etwa erbsengrossen Kügelchen eingeschlossen worden sind, mittelst Fäden an jungen Trieben der Stumpfe aufgehangen. Dies geschieht ungefähr Mitte März, und am Ende dieses Monats erscheinen bereits Larven, Blätter und Zweige zernagend; sie erreichen dann bald die Grösse einer kleinen Raupe oder vielmehr einer Stubenfliege ohne Flügel (Wingless house-fly), sind mit einem weissen Flaum bedeckt und mit einem zarten federähnlichen und sich vom hinteren Ende über den Rücken neigenden Anhängsel versehen. Sie treten ferner so zahlreich auf, dass die Zweige der Bäume durch sie ganz weiss und wie mit federartigem Schnee bedeckt erscheinen. Im July nehmen sie die Gestalt einer Puppe an und schliessen sich in ganz ähnlicher Weise, wie sich die Seidenraupe in Cocons von Seide verhüllt, in Hüllen von weissem Wachs ein. Die dann Anfangs August in dieser Art zolldick mit dem weissen Wachs bekleideten Aeste der Stämme werden abgehauen, zu kurzen Stücken zerkleinert, diese zu Bündeln zusammen gebunden und ohne Weiteres in Kesseln mit Wasser gekocht, wobei das Wachs sich davon ablöst, schmilzt und auf der Oberfläche des Wassers ansammelt, von der man es abschöpft, in Formen (Moulds) giesst und so nach allen Theilen des chinesischen Reichs versendet.

Diesen Nachrichten fügt Prof. Sillimann noch einige Bemerkungen hinzu, worin er an die uns bekannten physicalischen und chemischen Eigenschaften des chinesischen Wachses erinnert, so

wie an den Baum, auf welchem das Insect lebt (und dessen Stumpfe nach Cooper Mannsdicke haben sollen) als *Ligustrum lucidum* und das producirende Insect nach Westwood als *Coccus ceriferus* bezeichnet, während bekanntlich Hanbury (Beiträge zur *Materia medica China's*. Aus dem Englischen übersetzt von Martius. Speyer 1863 S. 70) *Frazinus chinensis* Roxb. und *Coccus Po-la* Westw. ganz entschieden als gemeinschaftliche Erzeuger des Wachses angibt und selbst einen mit dem Wachs bedeckten Baumstumpf dabei abgebildet hat. Vielleicht werden mehrere Bäume dazu benutzt.

Die eigentliche Entstehung des chinesischen Wachses bleibt übrigens auch noch eben so unsicher als vorher.

*Pflanzenwachse.* Unter dieser Ueberschrift hat Ludwig (Archiv der Pharmacie CCI, 193—219) die sämmtlichen Resultate der bis jetzt unternommenen chemischen Untersuchungen der Wachsorten und wachsartigen Körper des Pflanzenreichs aphoristisch abgehandelt. Als der Geschichte angehörig glaube ich hier darauf hinweisen zu dürfen.

*Azungia Porci.* In der „Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 327“ theilt Hensel in Gorgast mit, dass bedeutende Quantitäten von dem amerikanischen Schweineschmalz über Stettin nach Pesth in Ungarn geführt würden und, da das ungarische Schmalz sehr hoch im Preise stehe, die Vermuthung nahe liege, dass man das amerikanische Schmalz in ungarische Fässer einschlage und als ungarisches Schmalz in dem Handel setze!

*Olea unguinosa.* Die gewöhnlichsten *fetten Oele* sind in Rücksicht auf Eigenschaften und Prüfung von Glässner (Archiv der Pharmacie CXCI, 201) in der Art abgehandelt worden, wie derselbe sie nach eignen Versuchen für die Aufnahme in seine Apotheke oder bei übernommenen Untersuchungen zu beurtheilen pflegt, und eben deswegen glaube ich aus seinen Angaben das Folgende hier vorlegen zu sollen. Denn wenn auch gerade nichts Neues darin vorkommt und manches Bekannte darin fehlt oder nicht richtig aufgefasst erscheint, so dürfte ein Referat darüber doch vielleicht eine Anregung werden, nicht allein dieser so vielseitig wichtigen Klasse von Körpern allgemeiner eine grössere Aufmerksamkeit zu widmen, wie ihr gewährt zu werden scheint, sondern auch für die Aufklärung in diesem so schwierigen und daher noch sehr mangelhaft gebliebenen Gegenstande mitzuwirken.

Nach einer gedrängten Einleitung, worin die Gewinnung, der mehrfache wichtige Gebrauch, die Verseifung, das Ranzigwerden und einige andere Verhältnisse der fetten Oele kurz berührt oder nur angedeutet werden, theilt Glässner dieselben, wie gewöhnlich und zweckmässig, in *nicht trocknende* oder wesentlich *Elain* enthaltende und in *trocknende* oder wesentlich *Olein* besitzende ein, und demonstirt zur Unterscheidung beider Reihen die sogenannte *Elaidinprobe*, welche bekanntlich darin besteht, dass man



die flüssigen Elaine der ersten Reihe durch den Einfluss von salpetriger Säure isomerisch in feste *Elaidine* verwandeln kann, wodurch das Oel zu einer weissen talgartigen Masse erstarrt, welche Eigenschaft das flüssige Olein nicht besitzt. Diese Probe nun führt er auf die Weise aus, dass er 2 Theile einer Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (wegen einer sonst zu stürmischen Wirkung nicht stärker) in eine Proberöhre bringt, 4 Theile des Oels darauf giesst, nun  $\frac{1}{2}$  Theil Kupferspäne zufügt und kalt und ruhig stellt. Auch kann man nach ihm gleiche Volumina von Oel und rother rauchender Salpetersäure vermischen (So viel salpetrige Säure, wie hier in beiden Fällen zur Concurrenz gebracht wird, dürfte aber wohl nicht erforderlich seyn). — Von den *nicht trocknenden Oelen* führt Glässner nun auf:

1. *Oleum Amygdalarum* soll klar, dünnflüssig, schwach hellgelb und fast geruchlos seyn, milde und angenehm schmecken, sich in 60 Theilen Alkohol lösen und erst bei  $-20^{\circ}$  fest werden, weil es nur wenig sogenanntes Margarin (d. i. Stearin und Palmitin) enthalte. Bei der Elaidinprobe gibt das reine Oel nach 3 bis 4 Stunden eine weisse oder schwach gelbliche Masse, eine rothe Färbung derselben deutet auf beigemischtes Sesamöl (Jahresber. für 1868 S. 309), und Oelstreifen oder Oeltröpfchen in derselben weisen ein trocknendes Oel aus. Schüttelt man 5 Tropfen reines Oel mit 1 Tropfen H<sub>2</sub>S durcheinander, so erzeugt sich ein trübes und nur gelbliches Gemisch, so dass dunkle Färbungen den Gehalt anderer Oele ergeben. Durch Schütteln von 5 Theilen reinem Mandelöl mit 1 Theil Kalilauge von 1,34 bildet sich ein weisses Liniment. Reibt man 1 Theil *Chlorkalk* (ist hier nicht das von Nickles — Jahresber. für 1868 S. 330 — in gleicher Art angewandte „Kalkhydrat“ gemeint worden?) mit 8 Theilen reinem Mandelöl und etwas Wasser zusammen, so erhält man eine Art Liniment, woraus sich das Oel bald wieder abscheidet, was mit *Mohnöl* nicht der Fall seyn soll. Schüttelt man endlich gleiche Volumen reines Mandelöl und rothe rauchende Salpetersäure durch einander, so erzeugt sich in der Ruhe an der Berührungsstelle eine schmale hellgrüne Zone, welche selbst an der dann erstarrenden Elaidinmasse noch bemerkbar bleibt, aber bei Gegenwart auch von nur wenig *Olivenöl* hell blaugrün wird (es will daher scheinen, wie wenn Glässner das Mandelöl aus bitteren Mandeln in Händen gehabt habe — Jahresber. für 1870 S. 389). Der gegenwärtig sehr häufigen Substitution mit Pfirsichkernöl (das. S. 390) erwähnt Glässner nicht, dagegen aber noch die mit Schmalzöl (Jahresber. für 1857 S. 157) und mit Baumwollensamenöl (das. für 1871 S. 131), ohne sie bei vorstehenden Reactionen speciell zu kennzeichnen.

2. *Oleum Olivarum*. Das Puglieser und Gallipoli *Olivenöl* fand Glässner angenehm riechend und schmeckend, von 0,91 specif. Gewicht, klar und farblos oder blassgelb, das Calabreser Oel dagegen häufig grünlich, welche Farbe nach ihm durch zugesetzte Farbstoffe und auch durch Kupfer hervorgebracht seyn (nicht auch

vom Chlorophyll der Früchte herrühren?) kann. Das Olivenöl enthält so viel Palmitin und auch Stearin (Glässner nennt das Gemisch derselben noch immer „sogenanntes Palmitin“), dass es dadurch schon noch einige Grade über 0 salbenartig erstarrt. Bei der Elaidinprobe erstarrt es allmählig zu einer nach 6 Stunden weissen, festen und beim Umrühren zerbröckelnden Masse, welche bei Gegenwart von  $\frac{1}{20}$  Mohnöl talgartig und von  $\frac{1}{10}$  desselben kaum fester als Schmalz und bei Gegenwart von Sesamöl roth seyn würde. *Flüchtige Oele*, welche zuweilen zur Erniedrigung des Eingangszoll zugesetzt werden sollen, würden sich auf der Elaidmasse unverändert absondern. Ein Gehalt an trocknenden Oelen lässt sich folglich leicht durch die Elaidinprobe erkennen. Nach dem Durchschütteln gleicher Volumen Olivenöl und rother rauchender Salpetersäure entwickelt sich an der Berührungsstelle ein prachtvoll blaugrüner Ring, der nach oben zu allmählig blässer wird. Beim Durchschütteln von 5 Theilen Olivenöl mit 1 Theil Kalilauge von 1,34 entsteht ein dem Oel gleichgefärbtes Liniment und von 10 Theilen Olivenöl mit 1 Theil Ammoniakliquor ein dickes Liniment, während *Mohnöl* unter gleichen Umständen eine bröckliche Masse bildet. Nachdem Glässner dann noch die Kennzeichen des Olivenöls nach Hanchecorne (Jahresb. für 1863 S. 157) in Erinnerung gebracht, hat er die Nachweisung von Kupfer in dem Oel meist nicht leicht befunden; ist die Menge desselben gross, so schüttelt man das Oel mit etwas Salzsäure durch und stellt einen blanken Eisenstab hinein, der sich dann überkupfert; ist sie gering, so muss man das Oel längere Zeit mit verdünnter Salzsäure kochen, die wässrige Flüssigkeit abfiltriren, zur Trockne verdunsten, den Rückstand glühen, wieder in Salzsäure lösen und die Lösung mit bekannten Reagentien auf Kupfer prüfen; in den Fällen, wo auch diese Probe nicht genügt, muss man das Oel *entweder* mit Kalilauge verseifen, die Seife durch Salzsäure zersetzen, die wässrige saure Flüssigkeit von den abgeschiedenen Fettsäuren abfiltriren und dann darin das Kupfer mit Reagentien suchen, *oder* sicherer das Oel mit Salzsäure zum Kochen erhitzen, dann chloresaurer Kali in kleinen Portionen zufügen, bis sich aus dem Oel eine schaumige und beim Erkalten zusammenbackende Masse erzeugt hat, um die saure wässrige Flüssigkeit von derselben abcheiden und einerseits aus dieser nach zweckmässiger Abstumpfung mit Alkali das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausfällen, und anderseits jene Masse trocknen, einäschern, die Asche mit Salzsäure ausziehen und aus dieser Lösung ebenfalls noch Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausfällen. Hat man dabei das Oel vorher gewogen, so findet man den Gehalt an Kupferoxyd durch Berechnung nach den beiden Portionen von Schwefelkupfer. — Einen etwaigen Gehalt an Blei kann man, wie schon Hager nachgewiesen hat, durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure aus dem Oel ausziehen und dann nachweisen.

3. *Oleum Raparum* soll gelb bis gelbgrünlich, etwas dickflüssig und fast reines Elain seyn, welche letztere Angabe Lud-

wig in einer Notiz dazu sehr richtig und mit dem Bemerken in Frage stellt, dass er eine reine Probe besitze, welche bei 0° völlig butterartig erstarrt sey, welche Beobachtung auch wohl jeder Practiker längst gemacht haben wird, und erinnert Ref. daran, dass das Rüböl nach Websky (Jahresb. für 1853 S. 129) selbst zwei eigenthümliche Fette, ein festes *Brassin* und ein flüssiges *Rapselain* enthalten soll, deren Existenz jedoch wenig wahrscheinlich und auch noch nicht bestätigt worden ist. Das Rüböl hat nach Glässner 0,91 spec. Gewicht, erstarrt bei der Elaidinprobe nach etwa 5 bis 6 Stunden, liefert beim Schütteln mit  $\frac{1}{5}$  Kalilauge von 1,34 eine weisse Masse und beim Kochen mit Bleioxyd ein nur schmieriges Pflaster. Enthält das Oel eine Beimischung von *Leinöl*, so gibt es mit der Kalilauge ein grünliches, beim Erhitzen gelbbraun werdendes Liniment. Gibt das Rüböl mit der Kalilauge ein Liniment, welches beim Erhitzen eine rothe Farbe bekommt, so erweist sich daraus eine Beimischung von *Thran*, und wird das Liniment dabei braun und starr, so lässt solches auf eine Beimischung von *Hanföl* schliessen. Die Gegenwart von *Thran* zeigt sich auch, wenn man 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf das Oel fallen lässt, derselbe sinkt dann in schlängelnden Windungen darin nieder, indem er zunächst eine rothe und dann eine schwarze Färbung hervorruft. Durch Schütteln mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure färben sich Rüböl und *Hanföl* dunkelgrün. Noch  $\frac{1}{1000}$  *Thran* soll mit syrupartiger Phosphorsäure durch eine aus Roth in Schwarz übergehende Färbung erkannt werden können (diese Reaction scheint nach Cailletet's Angaben — Jahresber. für 1870 S. 394 — hinzugefügt worden zu seyn, ist aber in diesem Fall nicht richtig dargestellt). Schüttelt man reines Rüböl und rothe rauchende Salpetersäure durcheinander, so zeigt sich nach der Trennung an der Berührungsstelle eine braunrothe nach unten zu grünlich verlaufende Zone. Ist das Rüböl mit Schwefelsäure raffinirt worden, so gibt sich ein darin von dieser Säure etwa inhärirend gebliebener Rest zu erkennen, wenn man das Oel und chemisch reine, namentlich Kali freie Natronlauge zu gleichen Volumen kräftig durcheinander schüttelt und dann mit einer Lösung von Kochsalz nochmals schüttelt, indem sich das Oel, wenn es säurefrei ist, dann in wenig Minuten oben auf wieder absondert, während es sonst eine je nach dem Säuregehalt mehr oder weniger consistente Emulsion hervorbringt.

4. *Oleum Sesami* soll gelb bis hell braungelb seyn, nicht unangenehm riechen, bei  $-5^{\circ}$  erstarren, und fast nur aus *Elain* bestehen, und mit Bleioxyd gekocht ein schmieriges Pflaster geben. Vollständiger sind die Verhältnisse dieses Oels aus Flückiger's Versuchen (Jahresber. für 1866 S. 310 und für 1870 S. 394) bekannt.

5. *Oleum Palmas* soll gelb seyn, bei  $+27^{\circ}$  schmelzen, vorzugsweise aus sogenannten Margarin (d. i. Palmitin u. Stearin) bestehen, leicht ranzig werden, und dann schwerer schmelzbar

seyn, beim Erhitzen an der Luft sich entfärben und mit Kali eine gelbe Seife bilden. (Ein Weiteres darüber ist von Oudemanns (Jahresber. für 1871 S. 328) ermittelt worden.

6. *Schmalzöl*. Darüber wird einiges von dem mitgetheilt, was Puscher (Jahresber. für 1857 S. 157 damit ermittelt hat und Ihlo (das.) auch beim Baumöl anwendbar fand.

Von den *trocknenden Oelen* berührt Glässner ganz kurz ihre Oxydation an der Luft zu festen Massen (Trocknen), ohne die Erklärung darüber von Mulder (Jahresb. für 1866 S. 316) hinzuzufügen, dann ihre Verwendung zu Firnissen, die ihnen mangelnde Fähigkeit durch salpetrige Säure fest zu werden (die salpetrige Säure soll damit Korksäure und Pimelinsäure hervorbringen?), und mit dem Bemerken, dass sie beim Kochen mit Bleioxyd anfangs schmierige, aber dann bald austrocknende Pflaster geben, bespricht er die folgenden 3 dahin gehörigen Oele:

1. *Oleum Lini* soll grünlich gelb und dickflüssig seyn, eigenthümlich riechen und schmecken, 0,93 spec. Gewicht haben, erst bei  $-16$  bis  $20^{\circ}$  fest werden, und mit salpetriger Säure sich roth färben. Schüttelt man gleiche Volumen Leinöl und rothe rauchende Salpetersäure durcheinander, so färbt sich das Gemisch anfangs grün und dann nach oben zu roth, zuweilen mit einer so heftigen Reaction, dass dasselbe aus der Proberöhre geschleudert wird. Beim Vermischen gleicher Volumen Leinöl und Schwefelsäure findet eine grüne Färbung statt. Durch kräftiges Schütteln von 1 Volum Kalilauge mit 5 Volumen Leinöl erhält man ein grünlich gelbes, beim Erhitzen gelbbraun und flüssig werdendes Liniment, während Hanföl unter diesen Umständen eine braune starre Masse erzeugt.

2. *Oleum Papaveris* soll dünnflüssig und blassgelb seyn, beim Aelterwerden die Farbe verlieren, angenehm schmecken, erst bei  $-18^{\circ}$  erstarren und 0,913 bis 0,924 specif. Gewicht haben. Nach dem Durchschütteln mit einem gleichen Volum rother rauchender Salpetersäure erzeugt sich eine dunkelgrüne, nach oben hin rosenroth erscheinende Mittelzone, und beim Durchschütteln von 10 Theilen Mohnöl mit 2—3 Theilen concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit unter erheblicher Temperatur-Erhöhung anfangs rein gelb und später beim Umrühren bräunlich olivengrün. 8 Theile Mohnöl und 1 Theil Chlorkalk geben beim Zusammenreiben eine Art Liniment, woraus sich das Oel nur schwierig wieder abscheidet. Schüttelt man 50 Grammen eines Gemisches von Mohnöl und *Olivöl* mit 10 C.-C. concentrirter Schwefelsäure durcheinander, so erfolgt eine Erhitzung bis zu  $+70$  bis  $80^{\circ}$ , bei reinem Olivenöl nur auf  $+42^{\circ}$ . Da die Elaidinprobe das Mohnöl unverändert lässt, so erkennt man dadurch leicht beigemischte nicht trocknende Oele.

3. *Oleum Ricini* soll farblos oder schwach gelblich, klar und dickflüssig seyn, milder und erst hintennach etwas kratzend schmecken, 0,95 bis 0,97 specif. Gewicht haben und erst bei  $-18^{\circ}$  fest werden. Wird an der Luft leicht ranzig und trocknet dann

schliesslich aus. Das amerikanische Oel ist reicher an Ricinstearin, wie das westindische und französische, und wird daher auch schon in etwas geringerer Kälte dick und trübe. Beim kalten Auspressen enthülserter Samenkerne wird ein ganz farbloses, aber beim warmem Pressen ein gelbliches Oel erhalten. Das Verhalten einer Lösung des Oels in Schwefelkohlenstoff gegen concentrirte Schwefelsäure ist schon im Jahresberichte für 1870 S. 393 nach Flückiger besprochen worden. Das reine Ricinusöl löst sich bei  $+30^{\circ}$  bis  $35^{\circ}$  in seinem gleichem Volum absoluten Alkohol klar auf, während die Lösung eines Oels, welches über 5 Proc. fremder Oele enthält, trübe bleibt. Bei der Elaidinprobe wird Ricinusöl anfangs weisslich und erstarrt dann in 6 bis 8 Stunden zu dem wachsähnlichen Ricinelaidin (das Oel würde daher eher dem nicht trocknenden als wie den trocknenden beizuzählen seyn, oder doch wenigstens als ein Uebergang von jenen zu diesen erscheinen). Ist das Oel mit Sesamöl oder Sonnenblumenkernöl verfälscht, so färbt es sich bei der Elaidinprobe erst gelblich, dann röthlich und roth, und erstarrt dann zu einer mehr oder weniger weichen, gelblichen oder bräunlichen Masse.

Wegen der Bestandtheile der beiden ersten trocknenden Oele und des Wallnussöls erinnert Ref. hier noch an die im Jahresberichte für 1866 S. 318 mitgetheilten Resultate von Mulder.

Zur Prüfung des Ricinusöls auf andere fette Oele scheint in ähnlicher Art, wie nach Draper (Jahresber. für 1870 S. 393) Petroleum von 0,81 und Petroleumäther (nicht Steinkohlenbenzin) auch das S. 45 dieses Berichts nach Wenzell beschriebene Abieten selbst quantitativ verwandt werden zu können. Schüttelt man nämlich ein so verfälschtes Ricinusöl mit dem 4fachen Volum Abieten eine Zeitlang gehörig durch einander und stellt dann ruhig, so scheidet sich unter der Lösung der fremden fetten Oele in Abieten das in diesem völlig unlösliche Ricinusöl klar ab, welches dann aber seinerseits in 5 Volumen 2 Volumen Abieten aufgelöst enthält, so dass, wenn man diese 2 Volumen abzieht, das übrigbleibende Ricinusöl so viel weniger beträgt, als ihm fremde fette Oele beigemischt waren, deren Volum-Procente mithin, wenn man den Versuch in einer graduirten Röhre vornimmt, eben so einfach und rasch als sicher erfahren werden können.

Ueber die *fetten Oele* hat ferner Ludwig (Archiv der Pharmacie CCI, 1—33) eine verdienstliche Arbeit mitgetheilt, welche alle die Erkennung, Unterscheidung und Prüfung derselben betreffenden Angaben aphoristisch abhandelt. Da dieselben aber der Geschichte angehören und auch seit 1844 stets in diesen Jahresberichten mitgetheilt worden sind, so kann ich hier nur darauf hinweisen.

*Bleichen fetter Oele.* Nach Puscher (N. Jahrbuch der Pharm. XXXVIII, 249) können *Rüböl*, *Mohnöl* und *Leinöl* einfach gebleicht werden, wenn man 100 Theile derselben mit 2 Theilen einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und 96procentigen Alkohol durch einander schüttelt; diese Mischung vereinigt

sich mit dem Oel ganz gleichförmig, aber bald darauf tritt eine grüne später schwarz werdende Trübung ein, und nach einem 1 bis 2tägigen ruhigen Stehen hat sich ein schwarzer Bodensatz darin abgelagert unter völliger Klärung der Oele, so dass diese nun leicht davon klar abfliessen gelassen werden können. Mohnöl und Rüböl sind dann wasserhell geworden, während das Leinöl nur noch in dicken Schichten eine gelbliche Farbe zeigt. Durch Schütteln mit heissem Wasser muss dann noch ein geringer Rückhalt von Schwefelsäure daraus ausgezogen werden.

*Bestimmung freier Säuren in fetten Oelen.* Hierzu empfiehlt Burstyn (Zeitschrift für analyt. Chemie XI, 283), das Oel mit der gleichen oder doppelten Volummenge eines 90procentigen Alkohols kräftig durch einander zu schütteln und dann ruhig zu stellen; es setzt sich nun ein völlig säurefreies Oel klar zu Boden und oben darauf sammelt sich der die Fettsäuren enthaltende und daher sauer reagirende Alkohol klar an. Durch Sättigen mit titrirter Natronlauge kann man darauf die Menge der Säuren darin ermitteln.

*Oleum Olivarum.* Unter Mitwirkung von Sestini hat Luigi Moschini (Archiv der Pharmacie CC, 73) den Einfluss des Sonnenlichts auf Olivenöl untersucht.

Unter *Abschluss* der Luft erfährt das Oel durch das Sonnenlicht während eines Monats eine völlige Entfärbung, ohne dabei sein specif. Gewicht zu verändern. Nach dieser Entfärbung färbt sich das Oel mit Schwefelsäure nicht mehr grünlich, sondern rothgelb, sowie durch Salpetersäure und Natronlauge nur weisslich, während das ungebleichte Oel durch erstere bekanntlich grün und durch letztere hellgelb wird.

Unter *Zutritt* der Luft im Sonnenlicht bewahrt das Oel 4 Wochen lang seine Fähigkeit, durch salpetrige Säure zu einer Elaidinmasse zu erstarren, dauert aber der Einfluss des Sonnenlichts bei Zutritt der Luft 2 bis 3 Monate fort, so bleibt das entfärbte Oel flüssig, auch wenn man es mit einer Lösung von salpetriger Säure in salpetersaurem Quecksilberoxydul in Berührung bringt.

Das durch Sonnenlicht gebleichte Olivenöl reagirt stark sauer, riecht und schmeckt ranzig und löst Anilinroth mit intensiv rother Farbe auf.

Das unveränderte Olivenöl enthält einen gelben Farbstoff, der durch Säuren grün und durch Natronlauge wieder gelb wird. Dieser Farbstoff wird durch das Sonnenlicht zerstört und es ist klar, dass die bekannten und das Olivenöl kennzeichnenden Reactionen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Natronlauge, welche von jenem Farbstoff bedingt werden, nur so lange zur Bestimmung mit benutzt werden können, als derselbe darin noch unverändert vorkommt, während sie bei einem Oel, worin der Farbstoff verändert ist, ausbleiben und leicht die irrige Meinung veranlassen könnten, dass das Oel falsch oder verfälscht worden sey.

Dass bei dem Bleichen im Sonnenlichte auch fette Säuren frei werden, zeigt schon die Löslichkeit des Anilinroths darin



(dass aber auch die Elainsäure noch eine weitere Veränderung erfahren muss, folgt schon aus der Unfähigkeit, durch salpetrige Säure zu Elaidinsäure zu erstarren, was weiter verfolgt zu werden verdient).

Die bisher zur Prüfung des Olivenöls auf Erdnussöl (aus den Samen der *Arachis hypogaea*) angegebenen Methoden findet Renard (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XV. 48) aus dem Grunde nicht befriedigend, weil sie nur auf Reactionen beruhen (z. B. Jahresb. für 1869 S. 338 und für 1870 S. 385—387), und hat er sich daher bemüht, ein anderes Verfahren zu ermitteln, wodurch das Erdnussöl qualitativ und quantitativ im Olivenöl nachgewiesen werden könne, und glaubt er ein solches in der Isolirung der dem Erdnussöl als eigenthümlich angehörigen *Arachinsäure* (Jahresber. für 1853 S. 127), Constatirung, Wägung und Berechnung derselben auf Erdnussöl gefunden zu haben, und zwar auf folgende Weise:

Man verseift 10 Grammen des zu prüfenden Olivenöls, zersetzt die erzeugte Seife mit Salzsäure und löst das dabei sich abscheidende Fettsäuren-Gemisch in 50 C.-C. eines Alkohols von 90 Proc. auf. Diese Lösung wird nun mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, durch Aether von elainsaurem Bleioxyd befreit und hierauf mit verdünnter Salzsäure in der Siedhitze zersetzt, wobei sich eine Lösung von Chlorblei erzeugt, auf der die geschmolzenen fetten Säuren schwimmen, welche nach Renard jetzt nur noch ein Gemisch von Palmitinsäure und Arachinsäure betreffen. Nach dem Erkalten löst man den erstarrten Kuchen der fetten Säuren in 50 C.-C. eines 90procentigen Alkohols heiss auf, beseitigt eine etwa verbleibende schwache Trübung durch 1 Tropfen Salzsäure, und lässt die Lösung erkalten: Enthielt das der Prüfung unterworfenene Olivenöl das Erdnussöl beigemischt, so sieht man dabei sehr bald zahlreiche Krystalle von der Arachinsäure auskrystallisiren, die man, wenn sie sich nicht mehr vermehren, auf ein Filtrum sammelt, nach dem Abtropfen mit 10 bis 20 C.-C. eines 90procentigen Alkohols nachwäscht, um sie von Palmitinsäure zu befreien, und hierauf mit 70procentigem Alkohol (worin die Arachinsäure völlig unlöslich sein soll?) wäscht. Dann giesst man siedenden Alkohol auf das Filtrum, bis die darin allein noch übrige Arachinsäure sich aufgelöst hat und die Lösung nicht allein durchgelaufen sondern auch gehörig nachgewaschen worden ist. Die Lösung und der Wasch-Alkohol werden in einem tarirten Schälchen aufgefangen, der Alkohol davon abdunsten gelassen, das Schälchen mit Inhalt gewogen und das Gewicht des Schälchens abgezogen, wodurch man das Gewicht der Arachinsäure erfährt, dem man aber noch diejenige Menge hinzufügen muss, welche in den 60 bis 70 C.-C. Alkohol, die man zum Lösen und Nachwaschen der Lösung der Arachinsäure verbraucht haben wird, aufgelöst verbleiben, und die man leicht nach der Löslichkeit der Arachinsäure in 90procentigen Alkohol berechnen kann, indem 100 Theile desselben nur

0,045 Theile bei  $+20^{\circ}$  und 0,022 Theile bei  $+15^{\circ}$  von der Arachinsäure auflösen.

Dass die so abgeschieden erhaltene Fettsäure wirklich die Arachinsäure ist, constatirt man durch den Schmelzpunkt, den man aber hier nicht zu  $+75^{\circ}$  annehmen darf, indem dieser nur für die reine Arachinsäure gilt, sondern nur zu  $+70$  bis  $71^{\circ}$ , weil in derselben noch ein Rest von der Palmitinsäure vorkommt, die den Schmelzpunkt erniedrigt. (Uebrigens enthält bekanntlich auch das Olivenöl etwa 2,5 Procent Stearin, und das Erdnussöl das starre Hypogäin — Jahresber. für 1855 S. 137 — deren festen Säuren auch wohl nicht unberücksichtigt hätten bleiben sollen.)

Nach Renard enthält das Erdnussöl 20 bis 22 Proc. Arachinsäure, und multiplicirt man daher diese Zahlen mit der gefundenen Quantität von Arachinsäure, so erhält man die Menge des Erdnussöls, welche dem geprüften Olivenöl zugesetzt worden. Hätten z. B. die der Prüfung unterworfenen 10 Grammen Olivenöl 0,053 Grammen Arachinsäure ergeben, so sind  $22 \times 0,053 = 1,166$ , und multiplicirt man diesen Quotienten mit 10, so erhält man 11,66, welche letztere Zahl ausweist, dass das Olivenöl mit 11,66 Proc. Erdnussöl verfälscht worden war. (Vergl. S. 413 dieses Berichts.)

*Oleum Raparum.* Nach Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 323) kann weder das *rohe* noch das *gereinigte Rüböl* des Handels zu Haarölen verwandt werden, wohl aber völlig genügend und als billigstes Oel, wenn man das rohe Oel in folgender Art reinigend behandelt:

Man bringt allemal 1000 Grammen des frisch abgepressten rohen Rüböls in einer hinreichend geräumigen Flasche mit der Lösung von 0,4 Grammen Campher (und beliebig auch von 4,0 Grammen Nelkenöl in 20 Grammen höchst rectificirtem Weingeist zusammen, schüttelt es gehörig damit durch einander, fügt 90 Cub.-Centim. einer Lösung von übermangansaurem Kali, welche in 100 Theilen 5 Theile übermangansaures Kali enthält, hinzu und lässt nach einem kräftigen Durcheinanderschütteln mit denselben ruhig stehen, bis die Mischung eine braune Farbe angenommen hat, setzt darauf 60 Cub.-Centim. einer Salzsäure, welche 12,5 Procent wahre Salzsäure enthält, unter stetem Durchschütteln hinzu und lässt nach öfter einmal wiederholtem Durchschütteln ruhig stehen, bis sich das Oel dabei fast klar auf der wässrigen Flüssigkeit abscheidet. Es wird dann abgenommen und durch Papier filtrirt. Bei allen Operationen muss die Flasche gut verschlossen gehalten werden.

Das Oel ist dann klar, gelb gefärbt und schwach aromatisch riechend, und zu einem

*Oleum crinale ordinarium* soll man nach Hager 250 Theile davon mit Alcanna roth färben und dann 25 Theile Ricinusöl, 2 Theile Bergamottöl, 1 Theil indisches Melissenöl und, wenn man will, auch  $\frac{1}{2}$  Theil Nitrobenzol damit vermischen.

*Oleum jecoris Aselli ferratum.* Zu einer rationellen Bereitung dieses Präparats hat Kohlmann (Leipz. Apotheker-Zeitung VII, 29) eine ähnliche Methode ermittelt und empfohlen, wie bereits Waeber und Ricker (Jahresber. für 1866 S. 313). Der Unterschied besteht im Wesentlichen nur darin, dass Letztere mittelst Eisenvitriol und einer löslichen Seife eine *Eisenoxydulseife* bereiten, um diese dann in Leberthran aufzulösen, in der sich aber schon während der Bereitung mehr oder weniger Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, und daher die aufzulösende Seife eine Eisenoxydoxydulseife betrifft, wie solche auch bei der ursprünglichen Bereitungsweise durch Behandeln des Leberthrans mit Eisenfeile in unbestimmbarer Menge entsteht, während Kohlmann dazu eine völlige *Eisenoxydseife* darzustellen vorschreibt. Waeber wandte zur Bereitung der mit dem Eisensalze zu fällenden Seife, gewiss nicht empfehlenswerth, die käufliche Elainsäure (das Olein des Handels), Ricker dagegen offenbar am zweckmässigsten den Leberthran selbst an, und Kohlmann fordert nun reine Oelseife, ohne deren Herstellung genauer anzugeben und lautet die Vorschrift desselben wie folgt:

Einerseits verdünne man 234 Theile des officinellen Liquor Ferri sesquichlorati (von 1,48 spec. Gewicht?) mit 500 Theilen destillirtem Wasser, anderseits löse man 675 Theile reiner Oelseife in einer Mischung von 2500 Theilen eines Alkohols von 0,900 spec. Gewicht und 1000 Theilen destillirtem Wasser, setze nun diese letztere Lösung zu der ersteren, bis dieselbe neutral (?) ist, erwärme das Gemisch, bis sich die ausgeschiedene Eisenseife cohärent zeigt, befreie dieselbe von der wässrigen Flüssigkeit, bringe sie nun in so vielen Leberthran, dass sie mit diesem 5000 Theile beträgt, erwärme sie damit bis zur Lösung und filtrire.

Das Präparat enthält nun genau 1 Procent Eisenoxyd. Es kömmt dabei wohl nur noch darauf an, ob Aerzte damit zufrieden sind und ob sie nicht Eisenoxydul darin haben wollen, wenn auch ein Theil davon unvermeidlich in Eisenoxyd übergeht. Es ist auch noch festzustellen, aus welchem Fett die zur Fällung dienende Seife bereitet werden soll.

*Oleum jecoris Aselli saccharatum granulatum* kann eine von Tissier (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XIV. 370) ermittelte Form genannt werden, in welcher sich der *Leberthran* leicht dispensiren und angenehm einnehmen lässt, und welche auf folgende Weise bereitet wird:

Man übergieset in einem Kolben 4 Grammen Gelatine mit 25 Grammen destillirtem Wasser und 25 Grammen Syrupus simplex und erhitzt im Wasserbade bis zur völligen Lösung der Gelatine; anderseits verreibt man in einem Marmormörser 50 Theile Leberthran mit 50 Theilen feinpulverisirtem Zucker zu einer gleichförmigen Masse, fügt dieser unter fortwährendem Reiben jene noch warme Lösung zu und setzt das Verreiben bis zum Erkalten fort. Nach einigen Tagen bildet die Mischung dann eine dichte und völlig homogene Gelée, der man nun noch so viel fein pulverisir-

tem Zucker gleichmässig einarbeitet, dass die dadurch erzielte sehr consistente Pasta 250 Grammen wiegt, welche man nach einigen Stunden auf einer Marmorplatte zu linsengrossen Stückchen mit einem Messer zerschneidet, und dann an der Luft bei  $+30$  bis  $35^{\circ}$  zum Trocknen liegen lässt, bis man sie zu einem körnigen Pulver zerstoßen kann, welches in einem verschlossenen Glase aufbewahrt wird.

Dieses Präparat kann auch beliebig mit Orangen oder Vanille aromatisirt werden.

*Dugong Oil* betrifft ein weisses butterartiges Fett, welches nach dem „*Pharmac. Journ. and Transact.* 3. Ser. III, 3 und 100“ von den Bewohnern der Colonie Queensland in Australien von einer noch unbekannten kräuterfressenden Cetacee gewonnen und nicht allein ähnlich wie Schweineschmalz, sondern auch wie Leberthran als Heilmittel verwandt wird. Die Colonisten benutzen auch das Fleisch und andere Theile des fraglichen Thiers, und waren alle diese benutzten Theile auf die Londoner Industrie-Ausstellung eingesandt, in Folge dessen eine Einfuhr zu erwarten steht.

Bis auf Weiteres hat das Fett noch keine pharmaceutische Bedeutung, auch nicht als Substitution für Leberthran, indem es damit schon wegen seiner Consistenz nicht verwechselt werden kann, worauf der Name sonst wohl hindeuten könnte.

#### b. Einatomige Alkohole.

*Gährung.* Ueber die Lebensfähigkeit der *Hefe* ist von Mellens (Wittstein's Vierteljahrsschrift XXI, 415) eine Reihe von Versuchen angestellt worden, woraus er folgende Thatsachen folgert:

Die Gährung findet noch inmitten schmelzenden Eises statt, einer Temperatur, wobei kein Keimen mehr erfolgt.

Die Hefe widersteht dem Gefrieren im Wasser und der Expansionskraft, welche Gefässe sprengt, die einen Druck von 8000 Atmosphäre aushalten können.

Durch die niedrigsten Kältegrade, welche man hervorzubringen im Stande ist (ungefähr  $-100^{\circ}$ ), wird die Gährung erregende Kraft zwar vermindert, jedoch nicht zerstört.

Die geistige Gährung hört auf, wenn die Temperatur eine Zeitlang auf  $+45^{\circ}$  gehalten wird.

Die geistige Gährung hört ferner auch auf, wenn man in einem verschlossenen Gefässe operirt und die erzeugte Kohlensäure einen Druck von ungefähr 25 Atmosphären ausübt, und in diesem Falle wird die Hefe getödtet. — Ueber die

*Weingährung* hat ferner Dumas (*Journ. de Pharm. et de Chem.* 4. Ser. XVI, 161—172, 241—250 und 330) eine ausgedehnte Erforschung angestellt und daraus bereits die folgenden Resultate formulirt:

In einer zuckerhaltigen Flüssigkeit kann keine erregte Bewegung die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure bewirken. Die durch die Gährung selbst erzeugten Bewegungen sind auf wahrnehmbare Entfernungen nicht übertragbar, weder durch irgend eine wässrige, ölige oder metallische Flüssigkeit, noch durch Dünste und Membranen, sie pflanzen sich selbst nicht einmal von der Oberfläche einer Flüssigkeit auf die einer anderen darüber gelagerten fort. Die Ansicht von Berzelius wird durch die Thatsache widerlegt, dass in zahlreichen Fällen unter dem Einflusse verschiedener Salze Hefe, Zucker und Wasser mit einander in Berührung seyn können, ohne dass Gährung eintritt, wiewohl der Zucker vorher durch die Hefe, wie gewöhnlich, invertirt worden ist. Die einfache Gährung, welche von unzählbar vielen Actions-Mittelpunkten aus zwischen Zucker, Hefe und Wasser stattfindet, ist ein regulirbarer und messbarer Vorgang, wie eine chemische Reaction. Die Dauer ist proportional der in der Flüssigkeit enthaltenen Menge von Zucker. Der Verlauf ist in der Dunkelheit und auch im luftleeren Raume langsamer. Während der Gährung findet keine Oxydation statt und selbst verwandelt sich Schwefel dabei in Schwefelwasserstoff. Neutrale Gase modificiren die Kraft der Hefe nicht. Säuren, Basen und Salze können die Gährung beschleunigen, verzögern, stören und ganz aufheben, wiewohl eine Beschleunigung durch sie selten stattfindet. Sehr schwache Säuren ändern die Gährung und in grösseren Mengen unterdrücken sie dieselbe. Kohlensaure Alkalien wirken nur in grosser Menge verhindernd, kohlensaure Erden gar nicht. Die neutralen Salze von Kali und einigen anderen Basen sind ohne Einfluss auf die Gährung. Kieselsaures Kali, borsaures Natron, Seife, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze neutrales weinsaures und essigsaures Kali machen eine physiologische Analyse der Hefe möglich, eben so wie gewisse neutrale Salze die physiologische Analyse des Blutes ermöglicht haben. Die Alkohol-Gährung kann daher eben so, wie jeder andere Vorgang studirt werden. Gewöhnliche chemische Reagentien können sie, wenn nicht hervorrufen, so doch wenigstens modificiren.

In einem anderen Theile seiner Arbeit will Dumas nachweisen, welche Veränderungen in dem Verlaufe der Gährung durch diese störenden Umstände veranlasst wird. Aber Diejenigen, welche die Alkohol-Gährung der Einwirkung eines Organismus zuschreiben, haben niemals geläugnet, dass die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure ein chemischer Vorgang sey. Sie fassen dieselbe nur als einen chemischen Vorgang auf, der durch die Kräfte des Lebens veranlasst ist und nicht als eine Reaction, die durch rein physikalische oder chemische Kräfte erzeugt wird.

*Wirkung des Borax auf Hefe, Emulsin und Myrosin.* Dumas hat ferner gefunden, dass eine Lösung von Borax die *Bierhefe* coagulirt, und die darüberstehende Flüssigkeit den Rohrzucker dann nicht mehr, wie Hefewasser, zu invertiren vermag. Die

Lösung von Borax löst die albuminösen Membranen auf, (z. B. die, welche sich von Eiweiss absondern, wenn man dasselbe in Wasser vertheilt), und diese Lösung hebt die Wirkung des Hefewassers auf den Rohrzucker auf.

Eben so neutralisirt der Borax auch die Wirkung 1) des *Emulsins* (Synaptas) auf das Amygdalin, 2) des *Myrosins* auf Sinigrin und Sinalbin, und 3) der *Diastase* auf Stärke etc., in Folge dessen also die wohlbekannten Wirkungen von Emulsion, Myrosin und Diastes nicht erfolgen, wenn man Borax hinzubringt.

Petit (Chem. Centralblatt 3. F. III, 723) hat dagegen gefunden, dass *Borax* und *kieselsaures Kali* den Eintritt der Weingährung wohl etwas verzögern, aber nach dem Eintritt dieselbe nicht mehr verlangsamen oder verhindern können. Eine verdünnte Lösung von *Eisenvitriol* verlangsamt die Gährung ein wenig. Eine verdünnte Lösung von *Kupfervitriol* verhinderte zwar nicht den Anfang der Gährung, wohl aber die Vollendung derselben. *Arsenige Säure* verzögert die Gährung, hemmt aber nicht den Fortgang derselben. *Oxalsäure* bewirkt eine bedeutende Verzögerung in der Gährung. *Essigsäure* scheint nicht kräftiger der Gährung entgegen zu wirken, wie Mineralsäuren. *Phosphor*, *Terpenthinöl*, eine schwache Lösung von *Kreosot*, *Senfpulver*, *Weinsäure* und *Schwefelsäure* zeigen keine Einwirkung auf die Gährung, und ebenso vergähren mit *Glycerin* oder *Bernsteinsäure* versetzte Lösungen von Zucker mit Hefe vollständig. *Sulfide* verhindern die Gährung nicht, verwandeln sich aber während derselben in Sulfate.

Unter den von Petit geprüften Substanzen erweisen sich nur *Quecksilberchlorid* und noch mehr *Quecksilberoxyd* als wirklich die Gährung verhindernde und aufhebende Körper, und bringt das letztere eine in voller Gährung begriffene Flüssigkeit selbst augenblicklich in Stillstand. Die Ursache liegt darin, dass das Quecksilber mit dem Proteinstoff der Hefe eine Verbindung eingeht. Schüttelt man z. B. eine Lösung von 1 Theil Quecksilberchlorid in 100 Theilen Wasser mit Hefe, so reagirt das Filtrat nachher nicht mehr auf Quecksilber (vergl. Petit's Gährungstheorie im Jahresber. für 1871 S. 338).

Ueber die Gährung sind auch noch mehrere andere Abhandlungen erschienen, so namentlich eine kritische Besprechung der Ansichten Liebig's (Jahresber. für 1871 S. 396) von Pasteur (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4. Ser. XV, 12 und 257); ferner von Fremy (das. p. 17 und 181), von Balard (das. p. 190), von Wurtz, Le Verrier, Chevreul, Blondlot etc. (Compt. rend. LXXIV, 292; 408; 409; 534), welche ich hier der Nachlese überlassen zu dürfen glaube.

*Aethyl-Alkohol* =  $C^4H^{12}O_2$ . Im Chlorbenzoyl =  $C^{14}H^{10}ClO_2$  hat Berthelot (Annal. der Chem. und Pharmacie CLXII, 192) ein neues Erkennungsmittel für Aethyl-Alkohol entdeckt. Dasselbe zersetzt sich mit Wasser nur langsam in Salzsäure und Benzoesäure, dagegen mit dem Aethyl-Alkohol nach der Gleichung





sofort in Salzsäure und in benzoesaures Aethyloxyd (Benzoessäure-Aether), und ist es der angenehme Geruch dieses Aethers, wodurch sich der Aethyl-Alkohol kundgibt, selbst wenn in einigen Cubic-Centimetern einer Flüssigkeit auch nur 1 Tausendtel Alkohol vorhanden ist, und sehr deutlich, wenn man 20 bis 25 C.-C. einer Flüssigkeit mit dem Chlorbenzoyl versetzt, die nur 1 Proc. Alkohol enthält.

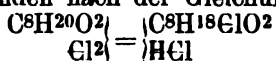
*Aether sulphuricus.* Zur Prüfung des Schwefeläthers auf einen Gehalt an Wasser und an Alkohol gibt Böttger (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXVIII, 154) folgende einfache Behandlung an:

Man schüttelt gleiche Volumen des zu prüfenden Aethers und Schwefelkohlenstoff gut durch einander: ist der Aether frei von Wasser, so erhält man ein klares, dagegen mit einem wasserhaltigen Aether ein milchig-trübes Gemisch.

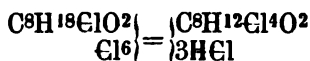
Dann legt man in einige Cub.-Centimeter des zu prüfenden Aethers ein nur wenige Grammen wägendes Stück Kalihydrat, verschliesst und lässt 24 Stunden lang ruhig stehen: ist dann der Aether schwach gelblich gefärbt und das Stück Kalihydrat mit einem gelblichen Aufzuge versehen, so enthält der Aether bestimmt Alkohol.

*Chloralum* =  $\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}_2$ . Den beiden in den Jahresberichten für 1869 S. 352 und für 1870 S. 416 vorgelegten Theorien über die Erzeugung des *Chlorals* aus Alkohol haben A. Wurtz und G. Vogt (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XV, 446) noch eine dritte Erklärung angeschlossen, die sie auf das Verhalten des Chlors gegen Aethyläther =  $\text{C}^8\text{H}^{20}\text{O}_2$  gründen.

Nach Jacobsen (am angef. O. IV, 215) ist nämlich das erste Product der *Monochloräthyläther* (Aldehyd = Aethylchlorid) =  $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{ClO}_2$ , entstanden nach der Gleichung

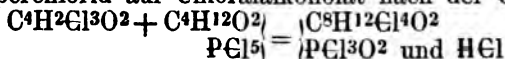


aus 1 Atom Aethyläther durch 2 äquivalente Chlor unter Austritt von 1 Atom Salzsäure. Den Monochloräthyläther haben 1858 auch schon Wurtz & Frapolli abgeschieden erhalten, als sie ein Gemisch von 1 Vol. Aldehyd und 2 Vol. absolutem Alkohol mit Salzsäuregas sättigten. Wird nun dieser Monochloräthyläther bei Gegenwart von etwas Jod mit Chlorgas weiter behandelt, so verwandelt er sich schliesslich durch 6 Aequivalente Chlor nach der Gleichung



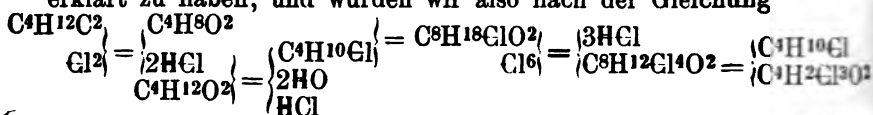
in *Tetrachloräthyläther* (dreifach gechlortes Chloräthoxy-äthyliden, Chloräthylin des Chlorals, Acetylacibichlorid, Chloracetyloxyd etc.) =  $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Cl}^4\text{O}_2$ , unter Austritt von 3 Aequivalenten Salzsäure, und war dieser Aether auch schon 1839 von Malaguti dargestellt worden. Jüngst hat ihn Henry (Berichte der deutsch. chem. Ge-

sellsch. zu Berlin IV, 101 und 435) erzeugt durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chloralalkoholat nach der Gleichung



Der Tetrachloräthyläther setzt sich mit 2 Atomen Wasser bei + 100° in Alkohol, Salzsäure und Chloral um; Schwefelsäure spaltet ihn ganz einfach in Aethylchlorür und Chloral, und mit Alkohol vereinigt er sich zu Trichloracetal, unter Austritt von 1 Atom Salzsäure.

Hiernach glaubt nun A. Wurtz die Erzeugung des Chlorals aus Aethyl-Alkohol durch Chlor eben so einfach wie vollständig erklärt zu haben, und würden wir also nach der Gleichung



anzunehmen haben, dass zunächst 1 Atom Aethyl-Alkohol mit 2 Äquivalenten Chlor 1 Atom *Aldehyd* =  $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$  und 2 Atome Salzsäure hervorbringe, von welchen letzteren 1 Atom ausgeschieden wurde und das andere mit einem zweiten Atom Aethyl-Alkohol unter Austritt von 2 Atomen Wasser 1 Atom *Aethylchlorür* =  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Cl}$  liefere, dass sich dann dieses Aethylchlorür im nascirenden Zustande mit dem Aldehyd zu dem *Monochloräthyläther* =  $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{ClO}^2$  vereinige, welchen weiteres Chlor in Salzsäure und in *Tetrachloräthyläther* =  $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Cl}^4\text{O}^2$  als Endproduct der Chlorirung verwandele, und dass dieser Aether nun endlich durch die bekannte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure gerade auf in Aethylchlorür und *Chloral* =  $\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}^2$  zerfalle.

Diese theoretische Erklärung erscheint allerdings sehr plausibel, weil alle Processe gerade auf verlaufen und mit dem Auftreten von Chloral endigen, und weil sie auch mit der Ausbeute an Chloral ganz gut harmonirt, aber darum dürfte sie doch wohl nur eine Nachweisung involviren, wie man Chloral auch in einer anderen Weise, als durch Chlorirung des Aethyl-Alkohols, erzeugen kann, weil sie nicht mit einigen in der Praxis gemachten Erfahrungen übereinstimmt, vor allen anderen nicht mit der Nachweisung von Lieben, dass das Endproduct der Chlorirung wahres Chloral-Alkoholat (Jahresber. für 1870 S. 416) ist, aus welchem die concentrirte Schwefelsäure den Alkohol wegnimmt, um das Chloral in Freiheit zu setzen, und hat Niemand beobachtet, wenigstens nicht angegeben, dass hierbei so viel Aethylchlorür entwickelt wird, als nothwendig auftreten müsste, wenn das Endproduct der Chlorirung der Tetrachloräthyläther wäre. Bei der Chlorirung des Aethyl-Alkohols wird allerdings durch die Salzsäure, welche sich reichlich aus dem Wasserstoff des Alkohols erzeugt, worauf das Chlor direct einwirkt, viel Aethylchlorür erzeugt, aber dieses ist gewiss nur ein secundäres Product, welches sich in dem Maasse seiner Bildung verflüchtigt und daher reichlich unter den Condensationsproducten (Jahresb. für 1870 S. 413) gefunden wird,

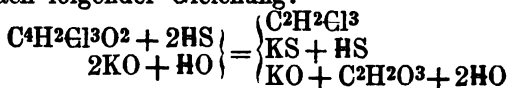
welche erhalten werden, wenn man die bei der Chlorirung weggehenden Dämpfe in eine gut abgekühlte Vorlage einführt.

Byasson (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XVI, 94) hat ferner gefunden, dass das Chloral auch mit Schwefelwasserstoff eine der Formel  $C^4H^2Cl^3O^2 + 2HS$  entsprechende Verbindung eingehen kann, welche daher völlig dem Chloralhydrat  $= C^4H^2Cl^3O^2 + 2HO$  entspricht und

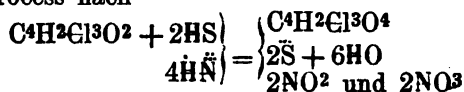
*Chloralsulphydrat* genannt worden ist. Dieselbe erzeugt sich, wenn man trocknes Schwefelwasserstoffgas in wasserfreies flüssiges Chloral einleitet. Die Absorption des Gases erfolgt sehr begierig und bei einem raschen Strom unter deutlicher Entwicklung von Wärme; nach Absorption einer gewissen Menge des Schwefelwasserstoffs wird das Chloral allmählig fest, so dass es späterhin nöthig wird, das Einleitungsrohr herauszuziehen und das Gas auf die Oberfläche desselben strömen zu lassen, und nach Verlauf von 24 Stunden ist die Bildung des neuen Körpers vollendet. Derselbe ist nun durch und durch fest und weiss, abgesehen von einigen röthlich gelben Stellen auf der Oberfläche. Durch Destillation und Umkrystallisiren mit wasserfreien Alkohol oder Aether wird er dann ganz rein erhalten.

Das Chloralsulphydrat krystallisirt aus Alkohol, Aether und Chloroform in rhomboidalen Tafeln oder geraden vierseitigen Prismen, schmeckt ähnlich wie Chloralhydrat, riecht aber sehr widrig, schmilzt bei  $+77^\circ$ , siedet bei  $+123^\circ$ , und verdampft in ähnlicher Art wie Campher; die Dämpfe schwärzen mit Bleizuckerlösung befeuchtetes Papier noch in weiter Entfernung. Von Alkohol, absolutem Aether und Chloroform wird es nach allen Verhältnissen unverändert aufgelöst, aber durch Wasser wird es langsam und unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt zu Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Chloralhydrat und vielleicht auch Kohlensuperchlorid.

Durch Kalilauge wird es rasch und mit brauner Färbung verändert, es scheidet sich dabei Chloroform aus, und in der Flüssigkeit findet man Chlorkalium, Kaliumsulphydrat und ameisensaures Kali, nach folgender Gleichung:



Analog verhält es sich auch gegen Natronlauge und Ammoniakliquor. — Durch concentrirte Salpetersäure wird das Chloralsulphydrat mit heftiger Entwicklung von rothen Dämpfen zerstört, und unter den Producten erkennt man leicht *Schwefelsäure* durch Barytsalz und *Trichloressigsäure* durch das Auftreten von Chloroform beim Hinzufügen von Kalilauge, in Folge dessen der Oxydationsprocess nach



verläuft. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Chloralsulphydrat in der Kälte nicht verändert, aber beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, und

unter Abscheidung von Schwefel in wasserfreies flüssiges Chloral verwandelt.

Das Verhalten des *Chlorals* gegen Anilin =  $C^{12}H^{14}N$  und gegen Toluidin =  $C^{14}H^{18}N$  ist von Wallach (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 251) untersucht und hat derselbe gefunden, dass es sich mit beiden unter Wärme-Entwicklung in völlig analoger Weise vereinigt, indem aus alle Mal 1 Atom Chloral mit 2 Atomen der genannten Basen unter Austritt von 2 Atomen Wasser einander entsprechende neue, den Diaminen angehörige Körper hervorgehen, nämlich mit dem Anilin das

*Trichloräthyliden-Diphenylamin* =  $C^4H^2Cl^3 + 2C^{12}H^{12}N$ , welches also dem Aethyliden-Diphenylamin entspricht, und mit dem Toluidin das

*Trichloräthyliden-Ditoluylamin* =  $C^4H^2Cl^3 + 2C^{12}H^{16}N$ , welches mithin eine ganz homologe Zusammensetzung hat.

Das *Trichloräthyliden-Diphenylamin* schmilzt bei  $+100^\circ$  und ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich aber sehr leicht, schon wenn man es bei  $+100^\circ$  geschmolzen erhält und völlig bei  $+150^\circ$ , so wie auch beim Erhitzen mit Wasser auf  $+100^\circ$ .

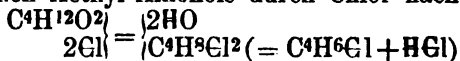
Das *Trichloräthyliden-Ditoluylamin* ist etwas beständiger, schmilzt bei  $+114^\circ$  und wird dann schon bei diesem Grade, aber rascher in höherer Temperatur zersetzt.

Bei der Reinigung der letzteren Verbindung hat Wallach noch ein secundäres Product entdeckt und

*Trichloräthyliden-Aethoxyltoluylamin* genannt. Diese wenigen Angaben dürften in pharmaceutischer Beziehung völlig genügen, indem es ja hier nur darauf ankommt zu wissen, dass Chloral auf Anilin und Toluin chemisch wirken, und welche Körper daraus hervorgehen, wenn sie jemals in der Praxis zusammen gebracht würden.

*Chloridum aethylicum* =  $C^4H^{10}Cl$ . Im vorigen Jahresber. S. 345—347 ist mitgetheilt worden, wie Geuther gefunden zu haben glaubte, dass in dem aus *Aethylchlorür* durch Chlor erzeugten

*Vinylchlorür - Chlorwasserstoff* (Chloräthyliden) =  $C^4H^6Cl + HCl$  bei einer weiteren Chlorirung das *Vinyl* =  $C^4H^6$  von da an, wo das Chlor aus demselben Wasserstoff wegnimmt und dafür eintritt, den Character von *Acetyl* annehme und daher nicht Chlorvinyl, sondern Chloracetyl-Verbindungen hervorbringe, wie ferner schon Stapff & Matthey diese Umformung des Vinyls in Acetyl so in Frage stellten, dass Geuther die von ihm unter den Producten der weiteren Chlorirung bemerkten Chloracetyl-Verbindungen aus einer Verwandlung des dem Aethylchlorür noch beigemengt gewesenen Aethyl-Alkohols durch Chlor nach



zu Wasser und Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Liquor hollandicus) und dessen weitere Umsetzung durch Chlor zu Salzsäure und Chloracetyl-Verbindungen zu erklären suchte, und endlich wie Städel sehr entscheidend nachwies, dass das Vinyl bei der Verwand-

lung in Chlorvinyle seinen chemischen Character nicht verändert, sondern nur Chlorvinyl-Verbindungen (und nicht Chloracetyl-Verbindungen) hervorbringt. Städel (Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 513) hat nun seine Versuche darüber fortgesetzt mit Erfolgen, welche seine vorhergehenden Resultate bis zu einem gewissen Grade ausser Zweifel setzen, aber auch in den Angaben von Regnault einen wesentlichen Irrthum berichtigen, nämlich den, dass das Monochlorvinylchlorid  $= \text{C}^1\text{H}^4\text{Cl}^1 (= \text{C}^1\text{H}^4\text{Cl} + 3\text{Cl})$  nach demselben bei  $+102^\circ$  sieden sollte, während er den Siedepunkt desselben  $= 127,5$  erwiesen hat.

Nach den jetzt von Städel vorgelegten Resultaten seiner neueren und noch weiter fortzusetzen versprochenen Versuche will es nämlich scheinen, wie wenn das Vinyl *zuletzt* doch den Character von Acetyl annehmen könne, aber erst bei dem Uebergange des davon derivirenden Monochlorvinylchlorid  $= \text{C}^1\text{H}^4\text{Cl} + \text{Cl}^3$  in das dem Chlorkohlenstoff vorhergehende Glied  $= \text{C}^1\text{H}^2\text{Cl}^2 + \text{Cl}^3$ . Städel behandelte nämlich reines Vinylchlorid  $= \text{C}^1\text{H}^6 + \text{Cl}^3$  mit Chlor, bis etwa  $\frac{1}{3}$  schon ganz in Chlorkohlenstoff übergegangen war und unterwarf das Chlorirungsproduct einer fractionirten Destillation: Zuerst ging noch unverändertes Vinylchlorid über, welches etwa  $\frac{1}{3}$  von dem Product betrug, dann folgte der Chlorkohlenstoff, und von dem nun noch restirenden  $\frac{1}{3}$  destillirte bei  $+127,5$  das erst jetzt von Städel sicher erwiesene Monochlorvinylchlorid ab, und darauf zwischen  $+157$  und  $159^\circ$  eine nach der Formel  $\text{C}^1\text{H}^2\text{Cl}^5$  zusammengesetzte Flüssigkeit, welche Städel für Bichloracetylchlorid  $= \text{C}^1\text{H}^2\text{Cl}^2 + \text{Cl}^3$  erklärt. Ist dieses richtig, so würde der

*Aether anaestheticus* doch im Wesentlichen *Bichloracethylchlorid* seyn und ein isomerisches Bichlorvinylchlorid nicht existiren, der bei dem Chloriren des Aethylchlorürs schliesslich auftretende Chlorkohlenstoff folglich auch in derselben Weise, wie wenn man zur Bereitung desselben von dem Oelbildenden Gas (Aethylen)  $= \text{C}^1\text{H}^6$  zum Chloriren ausgeht, immer nur aus dem Bichloracetylchlorid entspringen.

Nach der im vorigen Jahresberichte S. 345 wieder in Erinnerung gebrachten chemischen Erklärung von Kolbe (Jahresb. für 1854 S. 164) liegt die Ursache der wesentlich abweichenden Eigenschaften, welche die bekanntlich procentisch gleich zusammengesetzten Derivate, je nachdem sie durch Chlor aus dem Aethylchlorür oder aus dem Aethylen der Reihe nach hervorgehen, einander gegenüber darbieten, in der zweifach isomerischen Verschiedenheit des darin fungirend angenommenen Radicals  $= \text{C}^1\text{H}^6$ , die dasselbe auch bewahrt, wenn darin Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt wird, und welche daher die demselben beigelegten Namen *Vinyl* für die Derivate von Aethylchlorür und *Acetyl* für die von Aethylen um so mehr rechtfertigt, als davon für die aus beiden Körpern der Reihe nach durch Chlor entspringenden Producte bis zum Chlorkohlenstoff sicher kennzeichnende Namen abgeleitet werden konnten, zumal nach Kolbe's Theorie die em-

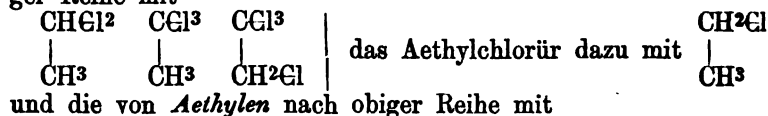
pirischen und rationellen Formeln für die Glieder beider Reihen ja eine völlig gleiche Gestalt bekommen mussten. Ich stelle hier die für die Glieder beider Reihen gemeinschaftlichen Formeln noch einmal tabellarisch auf, um die von Städel etc. nun sicher berechtigten Siedepunkte daran zu schliessen, weil diese für die Derivate des Aethylchlorürs so erheblich von denen des Aethylens abweichen, dass sie zur practischen Unterscheidung derselben eine wichtige Rolle spielen.

empirisch:	rationell:	Siedepunkte für die Glieder vom Aethylchlorür:	Aethylen:
a) $C^4H^8Cl^2$	$= C^4H^6Cl + HCl$	+ 59°	+ 84°
b) $C^4H^6Cl^3$	$= C^4H^6 + Cl^3$	+ 74°	+ 115°
c) $C^4H^4Cl^4$	$= C^4H^4Cl + Cl^3$	+ 127°5	+ 147°
d) $C^4H^2Cl^5$	$= C^4H^2Cl^2 + Cl^3$		+ 158°
e) $C^4Cl^6$	$= 2C^2Cl^3$		+ 181°

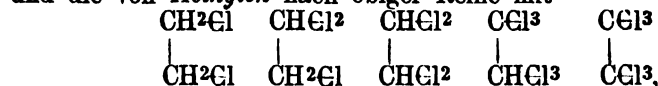
Dass das von Aethylchlorür nach d auftretende  $C^4H^2Cl^5$  und folglich auch der daraus schliesslich hervorgehende Chlorkohlenstoff in die Aethylenreihe übergegangen, ist vorhin nach Städel schon berichtet, und die kennzeichnenden Namen jener Körper sind die vom

Aethylchlorür:	Aethylen:
a) Vinylchlorür-Chlorwasserstoff	Acetylchlorür-Chlorwasserstoff
b) Vinylchlorid	Acetylchlorid
c) Monochlorvinylchlorid	Monochloracetylchlorid
d) Bichlorvinylchlorid	Bichloracetylchlorid
e) Chlorkohlenstoff	Chlorkohlenstoff.

Einige Jahre nachher glaubte Wurtz (Jahresber. für 1858 S. 177) die Ursache der Verschiedenheit der in beiden Reihen einander entsprechenden Derivate in einer ungleichen Gruppierung der Atome auffassen zu müssen, die er mit metamerischen Formeln auszudrücken suchte, welche jedoch keine allgemeine Berücksichtigung gefunden zu haben scheinen, und Städel repräsentirt sie jetzt ebenfalls metamerisch mit sogenannten Strukturformeln, welche seiner Ansicht nach wohl von keinem Chemiker mehr anzuzweifeln seyn dürften, nämlich die von *Aethylchlorür* nach obiger Reihe mit



und die von *Aethylen* nach obiger Reihe mit

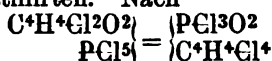


in welchen Formeln C und H für  $C^2$  und  $H^2$  nach unserer Schreibweise gelten. Städel nennt ferner die Derivate von Aethylchlorür *Monochloräthylchlorid* (Aethylidenchlorid), *Dichloräthylchlorid* und *Trichloräthylchlorid*. und die von Aethylen: *Aethylenchlorid*, *Monochloräthylenchlorid*, *Dichloräthylenchlorid*, *Trichloräthylenchlorid* (Tetrachloräthylchlorid) und Chlorkohlenstoff.

Setzt man übrigers die Formel des Aethylchlorürs =  $C^4H^{10}Cl$  rationell in  $C^4H^8 + HCl$  um, so sieht man auf den ersten Blick klar ein, wie  $2Cl$  nach dem Abstoßen der  $HCl$  mit dem  $C^4H^8$  dieselben Reactionen, wie mit dem Aethylen (Oelb. Gas) =  $C^4H^8$ , hervorrufen können, wiewohl mit Producten von isomerischer oder metamerischer Beschaffenheit.

Das ferner die aus Aethylen durch Chlor entstehenden Körper wirklich Acetylverbindungen sind, und dass das nächste Reactionsproduct =  $C^4H^8Cl^2$  mit der rationellen Formel  $C^4H^6Cl + HCl$  ausgedrückt werden muss, folgt wohl augenscheinlich aus der schon lange gemachten Erfahrung (Jahresber. für 1851 S. 134), zufolge welcher dasselbe mit Kalilauge in Chlorkalium, Wasser und sich gasförmig entwickelndes Acetylchlorür =  $C^4H^6Cl$  zerfällt.

Das *Monochloracetylchlorid* =  $C^4H^4Cl + Cl^3$  haben Paterno & Pisati (Journ. für pract. Chemie N. F. IV, 175) auf die neue Weise erhalten, dass sie Bichloraldehyd =  $C^4H^4Cl^2O^2$  mit Phosphorsuperchlorid destillirten. Nach



hatten sich dann Phosphoroxychlorid und das überdestillirte Monochloracetylchlorid von  $147^\circ$  Siedepunkt erzeugt.

*Chloräthylidenum.* Ueber die Entstehung und Bedeutung dieses jüngst (Jahresb. für 1871 S. 345) officinell gewordenen *Chloräthylidens* (Aethylidenchlorid) sind in dem vorhergehenden Artikel einige theoretische Verhältnisse besprochen worden.

Wolters (Journ. für pract. Chemie N. F. IV, 57) will ferner gefunden haben, dass man dasselbe, nach gehöriger Behandlung von Aethylchlorür mit Chlor, durch fractionirte Rectificationen nicht völlig von einem unverwandten Theil des Aethylchlorürs befreien kann, dass dieses aber leicht erreicht wird, wenn man dasselbe mit Quecksilber schüttelt, welches nicht auf das Chloräthyliden einwirkt, das Aethylchlorür aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Art zersetzt, dass sich Quecksilberchlorür erzeugt und gasförmiges  $C^4H^{10}$  entwickelt wird. Nach dieser Behandlung wird das Präparat noch mal rectificirt.

*Vinum.* Eine Reihe von 26 Weinen ist von Glässner (Archiv der Pharmacie CXIV, 117) auf ihren Procentgehalt an Weingeist (a), Traubenzucker (b), freie Säure (c), Extract (d) und Asche (e) mit folgenden Resultaten untersucht worden:

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
68er Zürcher Seewein	7,094	0,089	0,650	1,693	0,162
Rother Neuenburger	9,630	0,132	0,415	2,440	0,185
65er Casteler v. Schlossberg	8,271	0,125	0,550	1,795	0,178
67er Hallauer (C. Schaffhausen)	8,700	0,104	0,381	2,505	0,274
65er Schloss Lenzburger Riesling	7,782	0,166	0,600	2,422	0,246
65er Jacobsberger	9,414	0,128	0,392	2,138	0,279
67er Yvorne (C. Waadt)	9,207	0,167	0,533	1,824	0,195
65er Hochheimer	9,613	0,329	0,461	2,463	0,179
68er Laubenheimer	9,994	0,417	0,563	2,736	0,198



	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
68er Markgräfler	8,132	0,215	0,515	1,854	0,187
68er Wachenheimer	8,200	0,491	0,558	3,801	0,192
68er Bodenheimer	10,542	0,333	0,441	1,874	0,186
68er Wachenheimer	8,984	0,294	0,529	2,150	0,202
65er Erbacher	9,927	0,510	0,515	2,628	0,190
65er Forster Traminer	9,589	0,474	0,561	2,444	0,182
65er Rüdesheimer	8,989	0,454	0,514	2,916	0,180
68er Dürkheimer	7,994	0,263	0,480	2,166	0,171
68er Hambacher	7,781	0,200	0,579	2,146	0,178
68er Niersteiner Rehbacher	8,981	1,252	0,650	3,120	0,184
Tokayer	16,836	11,363	0,251		
Xeres	20,961	3,571	0,427		
Malaga	12,461				
Petit Medoc Bordeaux	10,543				
St. Julien	10,491				
Cantenac	9,782				
Chateau Larose	7,572				

Die ersten 7 Weine waren Schweizer Weine und durch den Apotheker Escherich in Lenzburg direct von den Winzern acquirirt und an Glässner übersandt, die übrigen Weine dagegen den Kellern der Grossweinhandlungen in Cassel entnommen worden.

Zur Bestimmung der genannten Bestandtheile in den Weinen legte Glässner das Werk von Mohr über Weine zu Grunde. Das Extract der Weine verträgt jedoch bei seiner Herstellung nur eine Temperatur von  $+100^{\circ}$ , nicht aber bis zu  $+120^{\circ}$ , wie er von Chemikern angegeben fand.

*Verhinderung der Krankheiten des Weins.* Unter Krankheiten, oder was eben so viel sagen will, Verderben des Weins versteht man bekanntlich, wenn derselbe 1) sauer wird, 2) wenn er absteht, 3) wenn er ölig und zähe wird, und 4) wenn er einen bitteren Geschmack annimmt, wodurch nicht selten grössere und kleinere Verluste sowohl für die Producenten als auch für die Consumenten herbeigeführt wurden, so dass schon mehrfach erhebliche Preise für eine anwendbare und sichere Cur-Methode ausgeschrieben werden konnten. Nun sind seit dem Jahr 1866 von Zeit zu Zeit mehrere Mittheilungen aus französischen Zeitschriften, namentlich aus den „Comptes rendus“ entnommen und allgemein verbreitet worden, nach denen es Pasteur geglückt sey, durch eine eben so einfache wie leicht ausführbare Behandlung den Wein gegen jene Krankheiten sicher zu schützen, nämlich durch eine gewisse Erhitzung. Bisher habe ich noch Nichts darüber referirt, nachdem nun aber das Verfahren vielseitig geprüft und nicht allein im Grossen und Kleinen völlig erfolgreich befunden worden ist, sondern auch hie und da schon in die praktische Weinfabrikation im Grossen eingeführt zu werden angefangen hat, glaube ich auch hier die wesentlichsten Momente darüber vorlegen zu müssen.

Als eigentliche Begründer dieser Behandlungsweise müssen, wie Pasteur selbst einräumt, zunächst der wegen seines „Traité des Conserves“ berühmte französische Koch und Conditior Appert und nachher der Weinbauer de Vergnette Lamotte angesehen

werden. Der erstere hatte z. B. einige Flaschen „Baune“ bis auf  $+17^{\circ}$  erhitzt, dann nach St. Domingo gesandt und nach der Zurückkunft bei Weiten feiner befunden, wie derselbe Wein, welcher die Reise nicht mitgemacht hatte. Eine ähnliche Erfahrung hatte der letztere mit nach Calcutta versandtem und wieder zurückerhaltenen Burgunder gemacht und stellte er daher in der Meinung, dass die tropische Wärme auf den Wein wohlthätig eingewirkt habe, Versuche in künstlicher Wärme an mit Erfolgen, die ihm eine ausgedehnte wichtige Anwendung davon erwarten liessen. Die Angaben beider scheinen aber wenig Beachtung gefunden zu haben und ziemlich in Vergessenheit gerathen zu seyn, und gebührt daher erst Pasteur das grosse Verdienst, das Erhitzungs-Verfahren durch mehrere Jahre lang fortgesetzte Versuche nicht allein die Leistungen des Erhitzens erforscht und, gestützt auf die Resultate seiner vieljährigen Studien über die Gährungen, erklärt, sondern auch einfach practisch ausführbar gemacht zu haben; in so fern mag also die Wein-Conservirungs-Methode durch Erhitzen die Pasteur'sche genannt werden.

Bei seinen Versuchen ging Pasteur von den Voraussetzungen aus, dass alle oben genannten Krankheiten in Pilz-Vegetationen (*Mycoderma Vini* und *Mycoderma Aceti*) ihre Ursache hätten, dass sie also durch Beseitigung dieser Ursache gründlich zu verhindern seyn müssten und dass diese Beseitigung am sichersten durch eine Erhitzung zu beseitigen seyn werde, durch welche jene lebenden Pilze getödtet würden, und haben die Resultate der Versuche seinen Erwartungen völlig entsprochen. Anfänglich war er der Meinung, dass dazu eine Erhitzung bis zu  $+75^{\circ}$  C. erforderlich sey, aber später hat er sich überzeugt, dass eine Temperatur von  $+60^{\circ}$  und selbst  $+50^{\circ}$  völlig genüge, mithin eine Wärme, die im südlichen Frankreich stellenweise schon durch Sonnenstrahlen zu erreichen seyn dürfte. Zu diesem Erhitzen müssen nach Pasteur die Gefässe (Fässer, Flaschen) mit dem Wein möglichst ganz angefüllt und so beschaffen und luftdicht fest verschlossen seyn, dass sie durch die Ausdehnung des Weins (welche bis zu  $+50^{\circ}$  ja gar nicht sehr bedeutend ist, weder platzen noch die Verschlüssungen abspringen können. Die auf  $+50^{\circ}$  bis höchstens  $60^{\circ}$  gesteigerte Wärme muss dann etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unterhalten werden.

Ein in gewöhnlicher Art ausgegohrener und dann in dieser Art erhitzter Wein ist nach Pasteur sogleich und ohne abgewartete Nachgährung trinkbar, er verliert weder seine Farbe, noch Geruch und Geschmack, bleibt dabei völlig klar, kann nach allen Ländern von den verschiedensten klimatischen Verhältnissen zu Wasser und zu Land versandt werden, und erfährt nicht mehr die oben genannten Krankheiten (selbst nicht in halbgefüllten Flaschen, wenn man sie mehrere Tage in Wohnzimmern stehen lässt), *sobald man nur durch einen richtigen Abschluss von der Luft dafür sorgt, dass aus der letzteren keine lebensfähige Spuren*

*hinein kommen*, welche sonst durch ihre Vegetation das Verderben des Weins aufs Neue herbeiführen würden.

Wie in Frankreich üblich, so sind bereits wiederholt Commissionen mit dem Auftrage ernannt, die Angaben von Pasteur zu prüfen und zu begutachten, und haben dieselben jedesmal ein völlig bestätigendes Urtheil darüber ausgesprochen. So z. B. schon eine Commission im Jahre 1867, an deren Spitze Dumas stand, und welche Pasteur die von der landwirthschaftlichen Centralstelle von Sologne zur Belohnung für eine sichere Cur-Methode des Weins ausgeschriebene goldene Medaille im Werth von 1000 Francs zuerkannte.

Es sind nun bereits auch schon Apparate für Weinproducenten im Grossen ermittelt und hie und da schon in Betrieb gesetzt worden, um diese Cur-Methode von Pasteur allgemein ins Leben einzuführen. Consumenten können leicht ihre Weinflaschen ganz anfüllen, gut verkorken, die Körke mit Bindfaden festbinden, mit Leinwand umwickelt zwischen Stroh oder Heu in einem Kessel einlegen, sie darin mit Wasser bis zur reichlichen Bedeckung übergiessen und dieses Wasser dann auf eine halbe Stunde bis zu  $+50$  bis  $60^{\circ}$  erhitzen, um den Wein bis zum Verbrauch unverderblich zu machen. Die Körke sind dann wohl ein wenig herausgedrungen, aber man kann sie ja nach dem Erkalten leicht wieder zurücktreiben. Es scheint dann gleichgültig zu seyn, an welchem Platz oder Ort man sie im eignen Hause aufbewahren will.

Nach Einiger Angaben, z. B. von Neubauer (Archiv der Pharmacie CCI, 269) scheint sich nicht jeder Wein gleich gut dazu zu eignen oder vielmehr nicht alle Angaben von Pasteur völlig zu erfüllen, wie z. B. weisse Weine, während er bei rothen Weinen ein vortreffliches Resultat erhielt, und er sucht dieses aus einem grösseren Gehalt an Gerbsäure zu erklären, welche während der Gährung alles Eiweiss ausscheide und dass sie daher bei dem Erhitzen völlig klar blieben.

Wer sich nun specieller über diese Cur-Methode des Weins unterrichten will, findet in dem allerwärts zugänglichen „Polytechnischen Centralblatt für 1867 S. 619 und 744; für 1869 S. 116, 191 und 1599; für 1870 S. 841 und für 1871 S. 1871“, hinreichende Auskunft.

2. *Methyl-Alkohol*. Hier habe ich nur über einige Berichtigungen zu referiren, welche das

*Chloroformum* betreffen. Aus einem durch ungünstige Verhältnisse veranlassten verspäteten Erscheinen der „Annales de Chimie et de Physique“ in Paris sucht nämlich Liebig (Annal. der Chemie und Pharmacie CLXII, 161) nachzuweisen, dass er der Entdecker des *Chloroforms* sey, und nicht Soubeiran, welchem in chemischen Lehrbüchern die Entdeckung zugeschrieben werde, der aber selbst nicht die Absicht gehabt habe, sich eine Priorität dafür anzueignen, die ihm nicht gebühre.

In Folge der Reclamation von Versmann (Jahresb. für 1871 S. 365 und 366 über den Ursprung eines sogenannten *englischen Chloroforms* in unserem Handel ergänzt ferner Schering (Archiv der Pharmacie CXCI, 126) seine damalige Mittheilung darüber zum Verständniss der Sachlage mit der Bemerkung, dass man in England allerdings kein *reines* Chloralhydrat mit Alkalien zersetze und das ausgeschiedene Chloroform abdestillire, sondern die Darstellung eines reinen Chloralhydrats dadurch umgehe, dass man *Methyl-Alkohol* mit Chlor sättige und das rohe Product mit Kalkmilch behandle.

3. *Phenyl-Alkohol* (Carbolsäure) =  $C^{12}H^{12}O^2$ . Mit diesem Körper haben Dusart & Bardy (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 40) eine Reihe von Reactionen angestellt und Resultate dabei erhalten, nach welchen sie denselben als den einatomi-gen Alkoholen angehörig betrachten zu müssen glauben, wenn er auch noch gewisse Attribute des Kohlenwasserstoffs bewahrt habe, von dem er derivire, und wenn ihm auch die neueren Chemiker der noch unsicher definirten Klasse von Körpern anreihen, die sie *Phenole* nennen.

Einige von den Resultaten ihrer Versuche, worauf die Verff. ihre Ansicht gründen, mögen hier vorgelegt werden:

1. Erhitzt man diesen Körper mit rauchender Salzsäure auf  $200^{\circ}$ , so erhält man unter Abscheidung von  $2HO$  *Phenylchlorür* =  $C^{12}H^{10}Cl$ , also geradeso, wie Aethyl-Alkohol und Methyl-Alkohol, mit Salzsäure unter Abscheidung von  $2HO$  Aethylchlorür und Methylchlorür hervorbringen.

2. Destillirt man ein Gemenge von einem phenylschwefelsaurem Alkali mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man *essigsaures Phenyl oxyd* =  $C^{12}H^{10}O + C^4H^6O^3$ , gleichwie man aus dem letzteren Salz mit äthylschwefelsaurem Alkali essigsaures Aethyloxyd bekommt.

Die übrigen vorgelegten Reactionen sprechen in gleicher Weise so für die Natur eines Alkohols, dass Ref. hinreichende Veranlassung zu haben glaubt, die Carbolsäure nach wie vor unter den Alkoholen vorzuführen, wenn wie im Folgenden neue Erfahrungen darüber zu referiren vorliegen.

Durch eine Vergleichung der reinen Carbolsäure aus der (vormals Schering'schen) chemischen Fabrik auf Actien in Berlin mit der von Calvert Nro. 1 (Jahresber. für 1871 S. 380) und mit den Angaben der Chemiker über eine reine Säure ist Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 67) zu dem Resultat gekommen, dass sie eine Reinheit besitze, wie bei ihr bis jetzt noch nicht erreicht worden zu seyn scheine, und dass wir also nicht mehr die Grenzen von Deutschland zu überschreiten brauchten, um ein so vollkommenes und zugleich auch viel billigeres Präparat zu erreichen, wie das der genannten Fabrik, und wie für den inneren Gebrauch allein nur sanctionirt werden sollte. Er spricht sich daher auch missbilligend darüber aus, dass die Bearbeiter der neuen deut-

schen Pharmacopoe zwar ein „Acidum carbolicum purum“ darin aufgenommen hätten, sich aber für Forderungen an dieselbe entscheiden zu müssen glaubten, in Folge welcher sie einige Procente Wasser enthalten und schwach röthlich seyn kann, und ohne die Löslichkeit derselben in Wasser zu bestimmen, angeblich aus dem Grunde, dass sie eine reine Carbolsäure noch nicht kannten.

Die reine Carbolsäure der genannten Actien-Fabrik kommt übrigens im Ansehen und im Geruch mit der von Calvert völlig überein, bewahrte auch, gleichwie diese, ihre Farblosigkeit bei wochenlangem Verwahren im Tageslichte, aber während das Calvert'sche Präparat, wie auch Chemiker angeben, bei  $+41^{\circ}$  schmilzt und dann bei  $+33^{\circ}$  wieder erstarrt, schmilzt das Schering'sche Präparat erst bei  $+43^{\circ},5$ , um dann wieder bei  $+36^{\circ}$  zu erstarren; während ferner das Calvert'sche Präparat 19 bis 20 Theile Wasser zur Lösung erfordert, löst sich das Schering'sche Fabrikat schon in 17,5 Theilen Wasser, und während 100 Theile der Schering'schen Säure 20 Theile Wasser binden, nimmt das Calvert'sche Präparat nur 18 Theile Wasser auf.

Diese Differenzen glaubt Hager aus einem geringen Rückhalt an Wasser in dem Calvert'schen Präparat erklären zu können, allein, wie dieses für die ungleiche Schmelzbarkeit und für die ungleiche Fähigkeit, Wasser zu binden, auch ganz wahrscheinlich aussieht, so dürfte die ungleiche Löslichkeit in Wasser daneben doch wohl noch einen anderen Grund haben.

Anschliessend an die im vorigen Jahresberichte S. 378 mitgetheilte Bestimmungsmethode des Phenyl-Alkohols mittelst Chloroform erklärt jetzt Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 19), dass dieselbe bei dem *rohen Phenyl-Alkohol* oder *rohem Kreosöl* der Fabriken nicht anwendbar sey, wenn derartige Producte, wie meistens, weniger als 60 Procent reinen Phenyl-Alkohol enthalten. Da nun die neue deutsche Pharmacopoe einen rohen Phenyl-Alkohol vorgeschrieben hat, welcher 50 Procent reinen Phenyl-Alkohol enthalten soll, so schien es ihm wünschenswerth, ein anderes Verfahren zu ermitteln, welches in der Praxis einfach und rasch ausgeführt werden könne, wenn es dann auch keine absolute Genauigkeit gewähre, weil in die Bestimmung mit gelangende *geringe* Mengen von Kresyl-Alkohol etc. für den Verwendungszweck ja keine erhebliche Bedeutung haben könnten. Dass eine solche Prüfung wirklich nothwendig ist, folgt schon aus Hager's Erfahrung, nach welcher Fabrikate dieser Art unter einerlei Namen und für einerlei Preis in den Handel kommen, welche selbst nur 15 und dann hinauf bis zu 60 Proc. reinen Phenyl-Alkohol enthalten. Es kommen jedoch im Handel auch Sorten von rohem Phenyl-Alkohol vor, worin dieser Alkohol durchschnittlich 80 Procent beträgt, aber diese Sorten können dann der Bestimmung mit Chloroform (in der Abhandlung steht offenbar irrthümlich mit Schwefelkohlenstoff) unterworfen werden, und kann man sie schon einfach von jenen geringhaltigen dadurch unterscheiden, dass sie sich nicht mit Petroleumbenzin gleichförmig mischen lassen, wie

solches mit den geringhaltigeren Sorten der Fall ist, und dass sie mit der nachher anzuführenden Lösung von Kalihydrat in Alkohol eine klare braune Flüssigkeit liefern, während die geringhaltigeren Sorten sich nur theilweise und zwar mehr oder weniger darin auflösen.

Für die vorhin erwähnte annähernde oder doch genügende Resultate über den Gehalt an wahren Phenyl-Alkohol gewährende Prüfung bedient sich Hager einer Lösung von Kalihydrat in Wasser, welche 1,35 bis 1,4 spec. Gewicht hat, schüttelt 10 Volumen davon mit 10 Volumen eines 95procentigen Alkohols gut durcheinander und fügt noch  $1\frac{1}{2}$  Volum oder gerade so viel Wasser tropfenweise und schüttelnd hinzu, bis sich die Mischung in der Ruhe nicht mehr in 2 Schichten theilt. Von dieser klaren Flüssigkeit bringt man nun 5 Cubic-Centimeter in eine graduirte Proberöhre, setzt 5 Cub.-Centimeter von dem zu prüfenden rohen Phenyl-Alkohol hinzu, verschliesst die Röhre mit dem Finger schüttelt beide Flüssigkeiten kräftig durch einander, erhitzt zur besseren Scheidung bis nahe zum Aufkochen und stellt nun ruhig; nach einer gewissen Zeit hat sich die Mischung dann in 2 Schichten getheilt, und die Anzahl von Cub.-Centimetern, um welche die untere im Volum zugenommen hat, weist den Gehalt an wahren Phenyl-Alkohol annähernd aus. Hat man keine graduirte Röhre, so leistet eine andere gleichförmig cylindrische Röhre dasselbe, wenn man die genannten Volumina durch Anlegen eines Centimeterstabes abschätzt. Gewöhnlich sind die beiden Schichten, besonders die untere so dunkel gefärbt, dass man ihre Begrenzung nur von oben betrachtet genügend unterscheidet, und will man dieselbe noch sicherer abschätzen, so fügt man noch 5 bis 8 Cub.-Centim. Petroleumbenzin hinzu, schüttelt damit sanft durch einander und stellt ruhig, wobei sich die obere Schicht mit dem Benzin so verdünnt und dadurch heller gefärbt wieder abscheidet, dass das Volum der unteren dunkel gebliebenen sich nun genau abschätzen lässt. Hätten z. B. die 5 Cub.-Centim. der Kalilösung um 1 Cub.-Centim. im Volum zugenommen, so enthält das geprüfte Fabrikat  $\frac{1}{5}$  Volum wahren Phenyl-Alkohol, von diesem also 20 Volum-Procente, und will man diesen Gehalt in Gewichtsprocenten feststellen, so zieht man von dem Volum-Procenten  $\frac{1}{6}$  ab, im vorliegenden Falle also 3,3 von den 20, welche dann also 16,7 Gewichtsprocenten entsprechen.

Eine ganz genaue Bestimmung des Gehalts an wahren Phenyl-Alkohol in solchen Kreosotölen will Schaedler ermitteln und, wie Hager ankündigt, demnächst mittheilen.

Die Resultate dieser Ermittlung sind von demselben (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 225) nun auch schon mitgetheilt worden, und es hat sich dabei herausgestellt, dass die Prüfungen nach Hager sowohl mit Chloroform als auch mit Kalilauge, wie nachher weiter motivirt werden wird, keine ganz genaue Bestimmungen gewähren und durch eine bessere ersetzt werden können, welche im Allgemeinen darin besteht, dass man eine

abgewogene Portion der Carbolsäure mit concentrirter Schwefelsäure in Carbolschwefelsäure verwandelt (wobei vorhandene gewisse Theerbestandtheile unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt und andere als fettartige Massen abgeschieden werden), dieselbe an Baryt bindet und nach dem mittelst Schwefelsäure bestimmten Gehalt an Baryt die Carbolsäure berechnet. Man operirt dabei speciell wie folgt:

Man wägt von der zu prüfenden Carbolsäure 2 bis 3 Grammen ab, erwärmt dieselbe auf einem Wasserbade eine angemessene Zeit lang, um etwa vorhandenen Weingeist davon abzdunsten, versetzt sie dann mit einer gleichen Gewichtsmenge reiner concentrirter Schwefelsäure und lässt die Mischung in einer Temperatur von  $+50$  bis  $60^{\circ}$  (wie lange?) ruhig stehen. Dann wird das Product mit reinem Wasser verdünnt, durch kohlen saurem Baryt im Ueberschuss völlig gesättigt, das Gemisch von überschüssigem kohlen saurem Baryt, dem aus überschüssiger Schwefelsäure erzeugten schwefelsauren Baryt und den etwaigen verkohlten und fettartigen Massen abfiltrirt und gehörig nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure ausgefällt und nach dem erzeugten und gewogenen schwefelsauren Baryt die Carbolsäure berechnet.

Die Berechnungsweise ist von Schaedler nicht speciell vorgelegt worden. Wäre die hierbei erzeugte Carbolschwefelsäure, wie Derselbe nach früheren Untersuchungen vielleicht annimmt, nach der Formel  $(C^{12}H^{10}O + SO_3) + H\bar{S}$  zusammengesetzt, so würden allemal 100 Theile des zuletzt erhaltenen schwefelsauren Baryts 80,736 Theile Carbolsäure ausweisen. Nun aber existiren, wie in den Jahresberichten für 1867 S. 339 und für 1871 S. 384 mitgetheilt wurde noch 2 anders zusammengesetzte Sulfocarbolsäuren, welche selbstverständlich andere Factoren für die Berechnung fordern, und deren Erzeugung es sehr schwierig erscheinen lässt, nur die ursprüngliche allein und nicht variirende Gemische davon mit jenen anderen hervorzubringen, so dass es wohl nöthig seyn dürfte genauer zu ermitteln, wie die unter den angeführten Umständen erzeugte Verbindung beschaffen ist, damit die im Uebrigen gut erscheinende Bestimmungsmethode nicht durch die Berechnungsweise fehlerhaft verlaufe.

Für die Ermittlung einer guten Bestimmungsmethode prüfte Schaedler viele im Handel für rein ausgegebene Proben von krystallisirter Carbolsäure auf verschiedene dabei zu Grunde zu legen geeignet erscheinende Eigenschaften. Er fand dieselben farblos, oder fast farblos, in Nadeln krystallisirt, welche bei  $+34$  bis  $35^{\circ}$  schmolzen und dann bei  $+188^{\circ}$  siedeten. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure, den Theerölen (Benzin) und im theerhaltigen Wasser, waren aber fast unlöslich in Petroleumäther und in käuflichem Petroleum, mit welchem letzteren sie sich intensiv violett färbten. Bei der Destillation mit Wasser und mit Weingeist im Wasserbade liessen sie kaum nachweisbare Spuren mit denselben übergehen. Ungeachtet der Uebereinstimmung in diesen Verhältnissen zeigten sie sich gegen Wasser völlig ver-



schieden (wogegen die Carbolsäure sich bekanntlich im Allgemeinen ganz so verhält wie Aether, denn schüttelt man z. B. Wasser und Aether zu gleichen Volumen, so erhält man eine gesättigte Lösung von Aether in Wasser und oben darauf sich abscheidend eine gesättigte Lösung von Wasser in Aether, und ebenso verhalten sich nun auch Carbolsäure und Wasser gegen einander. Schaedler prüfte nun genauer, wie bisher geschehen, die Löslichkeit der Carbolsäuren des Handels in Wasser und umgekehrt die Löslichkeit des Wassers in den Carbolsäuren, nachdem er diese letzteren der Sicherheit wegen erst noch durch eine zweimalige Rectification völlig entwässert hatte. Die speciellen Resultate theilt er jedoch nur von 3 Proben mit, die er von Schering in Berlin (a), von Dugall in London (b) und von Calway (Calvert?) in London (c) bezogen hatte:

100 Theile Wasser nahmen von  $\left\{ \begin{array}{l} a = 3,465 \text{ Theile} \\ b = 3,318 \text{ „} \\ c = 5,270 \text{ „} \end{array} \right.$

Carbolsäure auf, worauf dann jeder fernere Tropfen eine Trübung hervorbrachte. — Umgekehrt nahmen

100 Theile der Carbolsäure von  $\left\{ \begin{array}{l} a = 6,387 \text{ Theile} \\ b = 6,492 \text{ „} \\ c = 7,652 \text{ „} \end{array} \right.$

Wasser auf, womit a bei  $+15^{\circ}$ , b bei  $+4^{\circ}$  und c bei  $+10^{\circ}$  krystallisirte. Temperatur und Behandlungszeit, welche je nach Grösse und Dauer gewiss einen abändernden Einfluss haben können, sind nicht angegeben worden, und führen daher die vorgelegten nicht unerheblich differirenden Resultate beider Versuchsreihen jedenfalls zu den noch zu erledigenden Zeitfragen: Sind die Versuche mit den 3 Proben in beiden Reihen bei einerlei Temperatur angestellt? wurden die 3 Proben mit dem Wasser in beiden Reihen gleich lange Zeit in Berührung gelassen? Die Differenz zwischen den Resultaten von a und b ist nicht so bedeutend, als dass sie sich nicht durch solche Ungleichheiten erklären werde, dafür aber die zwischen denen von a und b einerseits und c andererseits so abweichend, dass sie vielleicht auch noch einen anderen Grund haben könnte, der vielleicht in der Beimischung eines fremden Körpers besteht.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verhalten sich gegen Carbolsäure fast ganz eben so wie Wasser, sowohl in Betreff der Löslichkeit derselben in Carbolsäure als auch umgekehrt in Rücksicht auf die Löslichkeit der Carbolsäure in denselben.

Schaedler hat ferner gefunden, dass eine 1,4 Procent Wasser enthaltende Carbolsäure von Chloroform vollkommen aufgelöst wird, und dass Chloroform einem carbolsäurehaltigen Wasser die Carbolsäure nicht völlig entzieht, die Prüfungsmethode von Hager mit Chloroform mithin kein ganz genaues Resultat zu geben vermag, dieselbe auch noch darin einen Uebelstand darbietet, dass sich die Chloroformschicht, wenn die Carbolsäure theerhaltig ist, nur schwierig von der Wasserschicht absondern lässt, selbst

bei Anwendung einer zur Beförderung empfohlenen Lösung von Glaubersalz in derselben.

Eine hauptsächlich in Fabriken angewandte Bestimmungs-methode, welche darin besteht, dass man die betreffende Carbolsäure mit Kalilauge kocht, dann ruhig stellt, die erzeugte Lösung des carbolsauren Kalis von anderen Theerproducten absondert und daraus durch Schwefelsäure die Carbolsäure ausscheidet, ist nach Schaedler dadurch unzulässig, dass man keine völlige Trennung der Schichten bewirken kann, und dass auch die Carbolsäure von der verdünnten Schwefelsäure theilweise aufgelöst wird. Daher kann sie auch in der Art, wie sie Hager auszuführen vorgeschlagen hat, keine ganz genaue Resultate geben, wie derselbe auch selbst einräumt.

Blaser (Leipz. Apotheker-Zeitung VII, 75) hat eine ihm billig angebotene Carbolsäure untersucht und mit Petroleumäther verfälscht befunden. Dieser Petroleumäther bekundete sich schon durch einen penetranten Geruch der Carbolsäure und wurde bei der Auflösung derselben in Natronlauge abgeschieden erhalten.

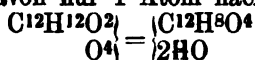
Durch den Einfluss von Chromsäure hat Wichelhaus (Berichte der deutsch. chem. Gesells. zu Berlin V, 248), aus den Phenyl-Alkohol ein interessantes und insofern auch wichtiges Verwandlungsproduct dargestellt, als die einfache Erzeugung desselben für die Praxis eine schöne Erkennung und Constatirung desselben gewährt.

Versetzt man nämlich eine Lösung des Phenyl-Alkohols in Wasser mit Chromsäure, so scheidet sich bald eine braune Masse von Chromoxyden aus, während sich in der nun gelblich gewordenen Flüssigkeit ein neuer Körper erzeugt hat, und will man diesen rein darstellen und zur Constatirung des Phenyl-Alkohols benutzen, so löst man z. B. 30 Grammen (zu qualitativen Prüfungen kann man natürlich verhältnissmässig viel weniger anwenden) in warmem Wasser auf, fügt 75 Grammen Chromsäure hinzu und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in einem Kolben, der mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler verbunden ist, damit sich das Verdunstende darin wieder condensiren und zurückfliessen kann. Wird die Mischung dann mit abwärtsgerichtetem Kühler in gewöhnlicher Art destillirt, so geht eine gelbe Lösung des neuen Körpers in Wasser über, welcher daraus durch wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen wird und bei dessen Verdunstung in Gestalt einer dunkelrothen Krystallmasse zurückbleibt, welche, wenn man sie zwischen Löschpapier auspresst und gelinde erhitzt, zu prachtvollen rothen Nadeln sublimirt, die das ganze Gefäss durchsetzen und auf den breiteren Flächen grünen Reflex zeigen. Diesen schönen und schon durch sein Ansehen sehr charakteristischen Körper hat Wichelhaus

*Pheno-Chinon* genannt, weil er ihn nach der Formel  $C^{36}H^{32}O^8$  zusammengesetzt fand, und derselben entsprechend als eine Verbindung von 1 Atom Chinon =  $C^{12}H^8O^4$  mit 2 Atomen unoxydirt gebliebenen Phenyl-Alkohol rationell also =  $C^{12}H^8O^4 + 2C^{12}H^{12}O^2$

angesehen werden kann, und dass diese Betrachtungsweise richtig ist, folgt theils daraus, dass sich bei obiger Destillation häufig gelbe Nadeln von reinem Chinon zeigen, und theils aus der directen Erzeugung, wenn man nämlich die gelben Krystalle von reinem Chinon in eine Lösung des Phenyl-Alkohols in Wasser bringt, worin sie sich sofort roth färben und dann zu einer Flüssigkeit auflösen, woraus man das erzeugte Pheno-Chinon in oben erwähnter Weise mit Aether ausschütteln und aus diesem dann darstellen kann. (Zu einer practischen Nachweisung des Phenyl-Alkohols würde man also auch noch einfacher die gelben Krystalle von reinem Chinon direct in besagter Weise anwenden können.)

Das Pheno-Chinon entsteht also aus allemal 3 Atomen Phenyl-Alkohol, indem davon nur 1 Atom nach



zu Wasser und Chinon oxydirt wird, welches letztere sich dann mit den unveränderten 2 Atomen Phenyl-Alkohol combinirt. So glatt verläuft die Oxydation durch die Chromsäure jedoch nicht, und es entstehen dabei immer auch Nebenproducte, welche durch die vorhin angeführte Behandlungsweise von dem Pheno-Chinon abgeschieden werden, und welche, da die Oxydation des Phenyl-Alkohols sich auf mehr als auf 1 von 3 Atomen erstrecken kann, andere Combinationen zwischen Chinon und Phenyl-Alkohol (z. B. zu gleichen Atomen), und wiederum davon derivirende Körper seyn werden, wie z. B. *Hydrochinon* =  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^4$  und das grüne *Chinhydrone* =  $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^8$ , indem bei den Verdunsten der Aetherauszüge zuweilen auch grüne Färbungen auftreten, was jedoch alles noch weiter verfolgt werden muss.

Von dem Pheno-Chinon gibt Wichelhaus ausser der vorhin erwähnten charakteristischen Farbe und Form noch Folgendes an: es besitzt einen schwachen stechenden Geruch, schmilzt schon bei  $+71^\circ$ , ist sehr flüchtig, wird auch von kaltem Wasser aufgelöst, aber sehr leicht von Alkohol und Aether. Chromsäure verändert es wenigstens in der Kälte nicht weiter. Durch Alkalien und Säuren, so wie auch durch Erhitzen in einer verschlossenen Röhre über seinen Verflüchtigungspunkt hinaus wird es in Chinon und Phenyl-Alkohol gespalten. Mit schwefliger Säure erzeugt es Hydrochinon, mit Salpetersäure das Binitrophenol und mit Brom das Bibromphenol.

Facilides (Archiv der Pharmacie CC, 249) erklärt es, gleichwie schon Hager (Jahresber. für 1870 S. 443) für sehr unangenehm und lästig, die krystallisirte Carbolsäure zu dispensiren, und wünscht, dass man sie mit einem geeigneten indifferenten Liquidum verflüssigt einführen möge. Aber während Hager dazu, gewiss ganz unbedenklich, eine kleine Menge von Wasser (z. B.  $\frac{1}{2}$  Proc.) empfiehlt, schlägt Facilides dafür 10 Proc. eines reinen kochsalzfreien Glycerins von 1,25 spec. Gewicht vor, indem er fand, dass sich, wenn man allemal 10 Theile der krystallisirten Carbolsäure mit 1 Theil jenes Glycerins im Wasserbade auf  $+30^\circ$  erwärmt

und gelinde durchschüttelt, beide Körper leicht mischen und dann bei allen gewöhnlichen Temperaturen flüssig bleiben, um leicht getropft oder abgewogen werden zu können. Diese Angabe ist gewiss richtig, eine practische Anwendung davon aber doch wohl zweifelhaft.

Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 195) empfiehlt dagegen neuerdings, die Verflüssigung der krystallisirten Carbolsäure mit Alkohol zu bewirken und zwar jene mit diesem zu gleichen Gewichtstheilen zu vermischen und das Gemisch

*Acidum carbolicum dilutum* zu nennen. Sein Wunsch, dass man diese Form in die neue deutsche Pharmacopoe aufnehmen möge, ist bekanntlich nicht in Erfüllung gegangen. — Die von Facilides im Vorhergehenden vorgeschlagene Verflüssigung mit 10 Proc. Glycerin erklärt Hager für weniger practisch, weil sie stets die Rechenkunst des Receptars in Anspruch nehme.

*Unterscheidung der Carbolsäure und des Kreosots.* Hierzu gibt Flückiger (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 1008) systematisch auszuführende Reactionen an, nämlich für

1) Kreosot	a) Eisenchloridlösung von 1,34 spec. Gew.	1 Theil
	b) Kreosot, welches zur Feststellung vorliegt	9 „
	c) Alkohol von 85 Procent	5 „
	d) Wasser	60 „

Vermischt man nun 1) a mit b, so erzeugt sich *keine* besondere Färbung; 2) a mit b und c, so entsteht eine *grüne* Lösung, und 3) a mit b, c und d, so resultirt ein trübes schmutzig bräunliches Gemisch, woraus sich Tropfen von Kreosot absondern.

2) Carbolsäure	a) Eisenchloridlösung von 1,34 spec. Gew.	1 Theil
	b) Carbolsäure, welche z. Feststellung vorliegt	9 „
	c) Alkohol von 85 Procent	5 „
	d) Wasser	60 „

Vermischt man nun 1) a mit b, so erzeugt sich eine *gelbliche* Färbung; 2) a mit b und c, so entsteht ein klares bräunliches Liquidum, und 3) a mit b, c und d, so resultirt eine schöne und beständige blaue Lösung, aus der sich keine Tröpfchen von Carbolsäure absondern oder, wenn sich doch solche zeigen sollten, beim Umschütteln wieder aufgelöst werden würden.

Durch diese letzte blaue Färbung sind wir im Stande, in dem Kreosot einen Gehalt an Carbolsäure zu entdecken, nicht aber umgekehrt in dieser Carbolsäure einen Gehalt an Kreosot nachzuweisen, welches Letztere übrigens auch eine geringere praktische Wichtigkeit hat; bis zu einem gewissen Belang vorhandenes Kreosot würde sich aber doch zeigen und abscheiden, wenn man mit der dasselbe enthaltenden Carbolsäure den bei dieser sub 3 erwähnten Versuch anstellt und noch mehr Wasser zufügt, für welchen Zweck das Eisenchlorid, auch weggelassen werden kann. (Vergl. den nachher folgenden Artikel „Kreosotum“.)

*Camphyl-Alkohol.* Aus dem Cymol =  $C_{20}H_{38}$ , welches Oppeenheim, wie nachher beim Terpenthinöl und Citronenöl angegeben werden wird, aus diesen beiden Oelen künstlich darstellte,

hat derselbe (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 631) auch den Aldehyd dieses Alkohols, den

*Laurus-Campher* =  $C^{20}H^{32}O^2$  durch Incorporation von 2 Atomen Wasser künstlich hervorgebracht. Er behandelte nämlich den Cymol oxydirend mit Kalibichromat und Schwefelsäure, und erhielt dabei neben Terephtalsäure kleine Mengen von diesem Campher. Das specielle Verfahren dabei etc. möge in der Abhandlung nachgelesen werden, zumal wohl keine practische Anwendung davon gemacht werden zu können scheint.

Durch directe oxydirende Behandlung von Terpenthinöl mit Kalibichromat und Schwefelsäure konnte Oppenheim den Lauruscampher nicht hervorzubringen, während Berthelot (Ann. der Chemie und Pharmac. Suppl. V, 100) ihn daraus mit übermangansaurem Kali neben mehreren anderen Producten erhalten haben will, so wie auch noch in einer anderen Weise, welche im Jahresberichte für 1859 S. 173 mitgetheilt worden ist.

Ueber die Gewinnung des Laurus-Camphers auf der Insel Formosa (Thai-wan) theilt Bechtinger im „Ausland“ mit, dass sie von chinesischen Colonisten zu ihrer kärglichen Unterhaltung ausgeführt wird, welche sich in den Wäldern der Gebirge, wo der Tamsui entspringt, angesiedelt haben, und welche sich bis in die Nähe der Eingeborenen wagen, wo der Campherbaum wächst. Die Operation besteht in einer Art von Dampfsublimation, indem sie grosse thönerne Oefen herstellen und in dieselben 3 übereinander in Verbindung gebrachte Behälter so einsetzen, dass der untere derselben in den Oefen geheizt werden kann; der untere wird mit Wasser gefüllt, der mittlere durch eine Art Diaphragma davon getrennt und mit dem fein zerhakten Holz des Campherbaums gefüllt, und der oberste dient zur Aufnahme des sich sublimirenden Camphers als Helm. Wird nämlich das Wasser in dem unteren Behälter zum Kochen gebracht, so durchdringen die Dämpfe das Holz des Campherbaums und führen den Campher daraus in den oberen Behälter zum Condensiren. Der dann daraus gesammelte Campher wird nach Bangka gebracht und durch den Hafen von Tamsui in China eingeführt und zwar für Rechnung der Mandarinern, welche für diese Waare ein Monopol haben.

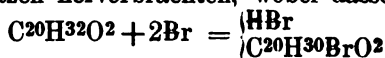
Lowd (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 112) hat gefunden, dass man den Campher in ähnlicher Weise, wie den Schwefel zu Schwefelblumen, zu einem feinen und nicht wieder krystallinisch zusammensinternden Pulver bringen kann, wenn man also den Campher erhitzt, das Gas von demselben sich mit Luft mischen und in dieser Mischung condensiren lässt.

Die Operation wird mit einer etwa 10 Zoll hohen, 4 Zoll im Durchmesser haltenden und mit einem 14 Zoll langen gebogenen Hals versehenen Retorte und einem aus starken und durch Kleister oder einer anderen zweckmässigen Substanz undurchdringlich gemachten Papier hergestellten 4eckigen, 3 Fuss hohen, 3 Fuss langen und 3 Fuss breiten Kasten oder Raum ausgeführt. Dieser Papierkasten hat an einer seiner 6 Seiten etwa 1 Fuss von der

oberen Kante ein Loch, in welches der Hals der Retorte einmündet und worin derselbe gut lutirt wird, damit sich das Camphergas nicht entzünden kann. In die Retorte bringt man etwa 1 Pfund Campher und erhitzt dieselbe mittelst einer Spirituslampe mit 4 Dochten, in welche man vorher 1 Pinte Weingeist eingegossen hat, bis zur Sublimation des Camphers, welche in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde vollendet seyn kann.

Das so erhaltene Campherpulver ist sehr fein, rein und trocken und erhält sich in einem gut verschlossenen Glase an einem kühlen Ort unverändert. — In Amerika, wo dasselbe so häufig zu Niesepulvern, Zahnpulvern etc. gebraucht wird, hat diese Erfindung viel mehr Werth, als für uns, wiewohl man sie hier doch auch zweckmässig verwerthen kann. Jedenfalls ist sie weit zweckmässiger, als die im vorigen Jahresberichte S. 387 nach Rother angegebene Methode mit Ricinusöl etc.

*Camphora monobromata.* Nach den Erfahrungen von Prof. Deneffe (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 84) und von W. Hammond (das. p. 260) scheint der *Monobromcampher* als Heilmittel gegen Delirium tremens, Krämpfe etc. eine therapeutische Zukunft zu haben. Darunter ist aber nicht das roth gefärbte und sehr lose zusammenhängende Camphorbromür =  $C^{10}H^{12}O^2 + 2Br$  zu verstehen, welches schon durch Wasser wieder in Campher und Brom zerfällt, und welches Laurent schon 1840 darstellte und bis zum Jahr 1861 in chemischen Lehrbüchern beschrieben vorkommt, sondern das wahre, farblose, schön krystallisirende und stabile Substitutionsproduct vom Campher =  $C^{20}H^{30}BrO^2$ , welches erst Schwartz 1861 (L'Institut 1862, 1863 und 1866 — Zeitschr. für Chemie N. F. II, 628) und darauf Perkin 1865 (Annal. der Chemie und Pharmacie Suppl. IV, 124) aus jenem Camphorbromür durch Erhitzen hervorbrachten, wobei dasselbe nach



unter Entwicklung von Bromwasserstoffgas in den officinell gewordenen Monobromcampher übergeht.

Auf dem Wunsch von Hammond hat nun Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 337) den Monobromcampher praktisch zu bereiten gesucht und auch erhalten, aber nicht so einfach und leicht, wie es nach obiger Gleichung und nach den Angaben von Schwartz und Perkin scheinen könnte, sondern erst nach Aufsuchung neuer Handgriffe und Abänderungen in der Operationsweise. Kleine Mengen, wie sie der Chemiker zu Analysen und Reactionen bedarf und bei deren Herstellung auch ein erheblicher Verlust nicht in Betracht kommt, lassen sich wohl nach den Angaben der beiden genannten Chemiker durch Erhitzen der Lösung des Camphers in Brom erzeugen, aber bei der Bereitung grösserer Mengen für den praktischen Gebrauch treten hier, wie in vielen anderen Fällen unvorhergesehene Schwierigkeiten auf, welche überwunden werden müssen, wenn man mit Vortheil und ohne Gefahr arbeiten will, welche letztere namentlich vorhanden

ist, wenn man grössere Mengen in einem verschlossenen Gefäss erhitzen wollte, indem dann dasselbe durch die viele erzeugte Bromwasserstoffsäure ohnfehlbar zerspringen würde. Es ist ferner leicht einzusehen, dass man die viele Bromwasserstoffsäure auffangen und anderweitig verwerthen kann. Auch verläuft die Reaction, wie Maisch gefunden hat, nicht so einfach wie obige Gleichung ausweist, sondern es erzeugen sich bei dem Erhitzen auch Nebenproducte, darunter ein ölartiger, im Sonnenlicht Brom abgebender und beim Erhitzen dunkel bis schwarz werdender Körper, worüber weiter unten ein Mehreres vorkommt, und welcher Monobromcampher aufgelöst enthält, der daraus einfach gewonnen werden kann, und welcher den zuerst erhaltenen Monobromcampher so hartnäckig anhängt, dass er zweckmässig nur nach einem von Maisch neu ermittelten Verfahren ohne partielle Veränderung und ohne Verlust an Präparat daraus zu entfernen ist.

Daneben hat Maisch auch einige frühere unrichtige Angaben über das Verhalten des Broms gegen Campher berichtet, wie z. B. die von Laurent und Gerhardt, nach welcher der Campher aus einer Lösung in Brom nach dem Erwärmen unverändert wieder auskrystallisiren soll, indem er sich mit dem Brom schon ohne künstliche Erwärmung von selbst, je nach den Umständen und Quantitäten selbst bis zu  $+65^{\circ}$  erhitzt und Bromwasserstoffgas entwickelt, welches letztere ja schon die Bildung von Monobromcampher voraussetzt. Dies hatte aber auch schon Perkin nachgewiesen. Schwarts hatte ferner angegeben, dass der fertige Monobromcampher, wenn man ihn durch Wasser noch feucht destillire oder mit heissem Wasser behandle, unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff regenerirten Campher abscheide, was aber Maisch nicht bestätigt gefunden hat.

Nach seinen Erfahrungen und Resultaten entwickelt nun Maisch die folgende practische Bereitungsweise für den Monobromcampher mit auf einmal 13 Unzen Campher:

Theoretisch berechnet nach obiger Gleichung würden jene 13 Unzen Campher 12,35 Unzen Brom zur Verwandlung gebrauchen, aber Maisch verwendet dazu nur 12 Unzen aus dem Grunde, dass eine kleine Menge Campher übrig bleibt, welche eine mögliche Erzeugung von Bibromcampher =  $C_{20}H_{28}Br_2O_2$  zu verhindern bezweckt. Einen grösseren Ueberschuss an Campher fand Maisch weder nöthig noch zweckmässig, weil dadurch die Bildung des erwähnten öligen Nebenproducts nicht verhindert wird, und weil dann die Entfernung des grösseren Ueberschusses an Campher von dem Monobromcampher viel mehr Schwierigkeiten im Gefolge hat.

Für die Behandlung der genannten Quantitäten von beiden Materialien wählt man eine tubulirte Retorte von 1 Quartier Rauminhalt (a quart retort), gibt dem Hals derselben eine aufwärts gerichtete Lage, befestigt in der Mündung des Halses mittelst eines Korks eine 18 bis 24 Zoll lange Glasröhre, deren äusserstes Ende senkrecht abwärts gebogen ist, um dieses Ende mittelst



Caoutchouc mit einem geraden Röhrenstück in Verbindung zu setzen, welches mittelst eines Korks in die eine Tubulatur einer zweihalsigen Woulff'schen Flasche fest und so eingeschoben worden ist, dass es mit dem Kork endigt. In die andere Tubulatur der Flasche wird mittelst eines Korks eine zweischenklige Glasröhre eingesteckt, um durch diese die sich gasförmig entwickelnde Bromwasserstoffsäure zur Absorption in eine offene Glasflasche einzuführen, welche etwa 8 Unzen Wasser und ein geeignetes basisches Oxyd oder kohlenaures Salz enthält, wozu Maisch pulverisirten weissen Marmor als am zweckmässigsten empfiehlt, weil sich dann eine Lösung von fast reinem Bromcalcium erzeuge, woraus man nur eine geringe Menge von Eisen mit Schwefelammonium auszufällen brauche., um dann durch Verdunsten ganz reines Bromcalcium zu gewinnen (woraus natürlich das Brom beliebig auf Kalium, Natrium etc. übertragen werden kann).

Die Woulff'sche Flasche bleibt leer und dient nur zur Aufnahme der Bromcalciumlösung, welche bei der wiederholten Abkühlung der Retorte während der Operation zurückgesogen wird und sonst in die Retorte gelangen würde, weshalb sie auch durch ein in die Tubulatur der Retorte eingesetztes Sicherheitsrohr völlig ersetzt werden kann.

Wenn der Apparat in dieser Art zusammengestellt worden ist, bringt man die 13 Unzen Campher zu zweckmässigen Stücken zerbrochen in die Retorte so vertheilt, dass damit der aufwärts gerichtete Retortenhals ganz erfüllt wird und die übrige Menge davon auf den Boden der Retorte zu liegen kommt, und giesst nun die 12 Unzen Brom zu 2 Mal 4 und 2 Mal 2 Unzen nach einander mittelst eines Trichterrohrs durch den Tubus in die Retorte, spült das Rohr mit  $\frac{1}{2}$  Drachme Alkohol nach, verschliesst die Tubulatur mit ihrem Glasstöpsel und beobachtet die Wirkung des Broms auf den hier vorgefundenen Campher. Derselbe löst sich nämlich mit rother Farbe auf, und die Lösung entwickelt dann innerhalb 15 bis 20 Minuten, wenn die Zimmer-Temperatur nicht zu niedrig ist, gasförmigen Bromwasserstoff unter allmählicher Selbsterhitzung bis zu  $+65^{\circ}$ , in Folge welcher sich auch Brom verflüchtigt, was aber in dem Retortenhalse völlig wieder verdichtet wird und in die Retorte zurückfliesst, wobei es die in dem Halse angetroffenen Campherstückchen allmählig mit in die Retorte führt. Sollte diese Reaction nach 15 bis 20 Minuten noch nicht eintreten, so erhitzt man die Retorte vorsichtig und gerade bis zu dem Punkte, wo aus der Lösung die ersten Gasblasen von Bromwasserstoff erscheinen, um nun das Feuer unter der Retorte sofort wieder zu entfernen, weil sonst die Reaction und die damit verbundene Selbsterhitzung zu heftig und in Folge davon mit dem Bromwasserstoffgas auch Bromgas in die Vorlage-Flaschen überführt wird, was auch erfolgen würde, wenn man die 12 Unzen Brom auf einmal in die Retorte einbringen wollte, daher man sie in den angeführten Portionen nach einander eingeiessen muss und

zwar nicht eher wieder eine neue Portion, als bis die Reaction von der vorhergehenden vollendet erscheint.

In die bei allen diesen aufeinander folgenden Reactionen verschlossen gehaltenen Tubulatur der Retorte wird dann mittelst eines Korks ein Thermometer eingesetzt und das erzeugte rothe Liquidum allmählig immer stärker erhitzt, wodurch nun eine entsprechende rasche, aber regelmässige Entwicklung von Bromwasserstoffgas erfolgt, welches gleichwie das von den vorhergegangenen Reactionen in der zweiten Vorlageflasche seine Aufnahme und Bindung findet. Dabei erscheinen ferner in dem Halse der Retorte goldgelbe Nadeln, die aber wieder schmelzen und zurückfliessen, und wenn dann die Temperatur der Flüssigkeit allmählig auf  $120^{\circ}$  gestiegen, beginnt dieselbe zu sieden und die Gasentwicklung nachzulassen. Die tief rothe Farbe der Flüssigkeit ist nun viel heller geworden und wird sie auch bis zu  $+132^{\circ}$  nicht wieder dunkler, wohl aber und endlich schwarz, wenn man die Erhitzung bis zu  $+150^{\circ}$  treiben wollte (worin anscheinend eine Art von sogenannter Verkohlung durch Bromwasserstoff besteht).

Die Erhitzung bis zu  $+132^{\circ}$  muss so langsam erfolgen, dass darauf 3 Stunden verwandt werden. Dann wird das Feuer entfernt, die Retorte bis zu  $+50$  bis  $55^{\circ}$  erkalten gelassen, in dieselbe zur Lösung ihres Inhalts 12 Unzen Petroleumbenzin (Jahresb. für 1870 S. 235) eingegossen, die Lösung in ein Becherglass gebracht, in welches vorher etwas warmes Wasser und Stückchen von weissem Marmor eingebracht worden sind, durch Rühren bis zum Erkalten eine gestörte Krystallisation des Monobromcamphers bewirkt und nun bis zum folgenden Tage ruhig stehen gelassen, worauf man die Flüssigkeit abgiesst, den Monobromcampher auf einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter weiter abtropfen und dann deplacirend Petroleum-Naphta (Petroleumäther) oder Gasoline (Jahresber. für 1870 S. 234—235) dadurch gehen lässt, bis er im directen Sonnenlichte sich nicht mehr färbt und Brom entwickelt, um ihn endlich mit Alkohol oder Petroleum-Benzin in regelmässige Krystalle zu verwandeln. Auf diese Weise bekam Maisch aus den 13 Unzen Campher allerdings nur 12 Unzen Monobromcampher, während sie nach theoretischer Berechnung  $19\frac{3}{4}$  Unzen hätten liefern können, jene Ausbeute kann unter den bei der Bereitung waltenden Verhältnissen aber doch wohl als eine sehr reichliche angesehen werden, zumal aus der von dieser Hauptkrystallisation abgegossenen und abgetropften Mutterlauge noch eine beachtenswerthe Portion dazu erhalten werden kann. Diese Mutterlauge theilt sich nämlich beim ruhigen Stehen in zwei Schichten, wovon die untere eine Lösung von Bromcalcium in Wasser ist, welche man mit der aus der letzten Vorlageflasche des Apparats zusammen auf reines Bromcalcium verarbeitet, und deren obere eine Lösung vom Monobromcampher und dem oben angeführten ölartigen, im Sonnenlicht Brom entwickelnden und sich färbenden Körper in Petroleum-Benzin ist. Wird diese obere Schicht abgenommen, bis auf die Hälfte verdunstet und erkalten gelassen, so

schießt daraus der Gehalt von Monobromcampher an, den man nach dem Abtropfen der Mutterlauge durch deplacirendes Waschen zuerst mit der Petroleum-Naphta, womit bereits schon die Hauptmenge des Monobromcamphers gewaschen worden war, und darauf mit reiner Petroleum-Naphta völlig rein bekommt. Die wiederum davon abgelaufene und abgetropfte Mutterlauge enthält nun den vielgenannten öligen Körper, aus dem auch noch Monobromcampher erzeugt werden kann, wenn man die Lauge verdunstet, den Rückstand zum Sieden bei  $+260^{\circ}$  so lange erhitzt, bis die dabei stattfindende Entwicklung von Bromwasserstoffgas aufhört, die dann noch übrige schwarze Masse in Petroleum-Benzin auflöst, und die Lösung mit warmem Wasser und weissem Marmor in derselben Weise behandelt, wie die ursprüngliche Lösung des Erhitzungsproducts in der Retorte mit Petroleum-Benzin. Die hierbei erhaltenen gefärbten Krystalle von Monobromcampher müssen jedoch noch mit Alkohol oder Petroleum-Benzin umkrystallisirt und dann mit Petroleum-Naphta deplacirend gewaschen werden, um sie völlig rein und farblos zu bekommen.

Aus der Fähigkeit des mehr erwähnten öligen Nebenproducts bei der Erzeugung des Monobromcamphers sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Bromwasserstoff in Monobromcampher zu verwandeln, glaubt Maisch folgern zu dürfen, dass dasselbe wahrscheinlich eine der Formel  $C^{20}H^{30}BrO^2 + HBr$  entsprechende Verbindung von Bromwasserstoff mit Monobromcampher seyn dürfte, um so mehr, als nach Schwarts der Monobromcampher sowohl mit Bromwasserstoff als auch mit Chlorwasserstoff ölige Körper hervorbringt, welche nach einer gewissen Erhitzung in zarten Schuppen krystallisiren, und sucht Maisch daher auch die Entwicklung von Brom daraus im Sonnenlichte mit der Annahme zu erklären, dass sich die Verbindung  $= C^{20}H^{30}BrO^2 + HBr$  in  $2Br$  und in regenerirten Campher  $= C^{20}H^{32}O^2$  umsetze. Die schwarze Färbung bei dem Erhitzen bis zu  $+260^{\circ}$  scheint daher nur in einer unvermeidlichen partiellen Verkohlung, wie schon oben erwähnt, zu bestehen.

In Betreff der von Maisch befolgten Reinigung des erzielten Monobromcamphers von Bromwasserstoff und dem öligen Product möge noch bemerkt werden, dass deren Entfernung nach den Angaben seiner Vorgänger bei grösseren Mengen weder völlig erreicht noch ohne erheblichen Verlust ausgeführt werden kann, namentlich nicht durch Auswaschen mit Wasser, oder durch Sublimation, bei welcher letzteren die erwähnte schwarze Färbung sehr bald eintritt, oder durch Pressen zwischen Löschpapier, welches ausserdem viel von der Lösung des Monobromcamphers in dem öligen Product einsaugt und dadurch der Verwerthung entzieht, während die im Vorhergehenden angegebene Reinigung sehr gut, einfach und möglichst ohne Verlust gelingt, weil sich der ölige Körper in der Petroleum-Naphta oder der Gasoline sehr leicht, der Monobromcampher dagegen weit weniger, als in Alko-

hol, Aether und Petroleum-Benzin, auflöst und weil die zum deplacirenden Nachwaschen von Petroleum-Naphta oder Gasoline angewandten Portionen den dabei aufgenommenen Monobromcampher durch Verdunsten etc. wieder gewinnen lassen, wenn man sie nicht bei neuen Darstellungen mit verwenden will. Die völlige Wegnahme der den Krystallen inhärirenden Bromwasserstoffsäure erreicht Maisch vollkommen durch den Marmor und er zieht die Anwendung desselben der von Alkalien aus Besorgniss vor, dass diese auf den Monobromcampher verändernd einwirken könnten.

Der reine Monobromcampher krystallisirt aus Alkohol in dünnen farblosen Prismen oder Nadeln, aus Petroleum-Benzin dagegen in langen, platten, harten und völlig durchsichtigen Prismen oder beim raschen Anschiesen aus einer concentrirten Lösung in glänzenden Schuppen. Er ist völlig unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und in weniger als der gleichen Gewichtsmenge von heissem Petroleum-Benzin, woraus er beim Erkalten grösstentheils wieder anschiesst. Er ist luftbeständig, wird auch durch directes Sonnenlicht nicht verändert, riecht etwas campherartig, nicht stark, aber anhaltend an Borneo-Campher erinnernd, schmeckt ebenfalls an Campher erinnernd, terpenthinartig und nur schwach bitter, verflüchtigt sich sehr langsam beim Kochen mit Wasser und verdichtet sich dann wieder im Halse der Retorte mit feinen weissen Nadeln untermengt. Er schmilzt bei  $+67^{\circ}$  und siedet unter partieller Zersetzung bei  $+274$ . Beim Kochen mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird er zersetzt unter Abscheidung von Bromsilber, dessen Menge von Maisch bei 3 Versuchen so viel betrug, dass sie der Formel  $C^{20}H^{30}BrO^2$  vollkommen entsprach.

Aus Perkin's Angaben möge noch hinzugefügt werden, dass der Monobromcampher mit Brom ohne Temperatur-Erhöhung ein Liquidum erzeugt, welches, wenn nicht zu viel Brom hinzugekommen war, allmählig zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die Perkins für ein Monobromcampher-Bromid  $= C^{20}H^{30}BrO^2 + 2Br$  zu halten geneigt ist, indem sie beim Erhitzen viel Bromwasserstoff entwickelt und eine krystallisirende Masse zurücklässt, welche *Bibromcampher*  $= C^{20}H^{28}Br^2O^2$  zu seyn scheint.

## 5. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

### a. Olea aetherea Aetherische Oele.

*Classification* der ätherischen Oele. Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 513; 687; 704 und 745) theilt eine Reihe von interessanten Resultaten mit, welche er bei mehrjährigen chemischen Studien der *ätherischen Oele* erhalten hat. Die speciellen Erfahrungen werde ich nachher auf die sie betreffenden Oele vertheilt referiren und hier nur allgemeine Ansichten vorangehen lassen.

Er theilt die Oele wie schon immer allgemein in 2 Gruppen nämlich in *sauerstofffreie* und in *sauerstoffhaltige*, und ist es auch schon längst bekannt, dass mit nur wenigen Ausnahmen die Oele so, wie wir sie aus den Vegetabilien bei der Destillation direct erhalten, wenigstens aus 2 Oelen bestehen, wovon eins ein sauerstofffreies Oel zu seyn pflegt.

Die *sauerstofffreien* Oele sind sämmtlich *Kohlenwasserstoffe* von der Formel  $C^{10}H^{16}$  oder polymerische Multipla davon (es gibt jedoch auch Ausnahmen davon, wie z. B. das Cymol =  $C^{20}H^{32}$  und Galbaumöl =  $C^{16}H^{32}$ . W.), und Gladstone bildet daraus nach ihrem Polymerismus 3 Gruppen:

Die *erste* Gruppe umfasst die Kohlenwasserstoffe, für welche die Formel  $C^{10}H^{16}$  gilt. Für diese grösste Gruppe ist das Terpenthinöl der Hauptrepräsentant, und es gehören dazu die Kohlenwasserstoffe aus Orangen, Kümmel, Muscatnuss, Anis, Thymian, Nelkenpfeffer etc. etc.

Die *zweite* Gruppe betrifft die nach der Formel  $C^{15}H^{24}$  zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe, wozu die aus Nelken, Cubeben, Calmus, Cascarill, Rosenholz und Patchouli gehören.

Die *dritte* Gruppe endlich wird von den nach der Formel  $C^{20}H^{32}$  zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen begründet, wofür das *Colophen* ein Repräsentant ist, welches Oel bekanntlich bei der trocknen Destillation des Colophoniums (Jahresber. für 1869 S. 39, wo es Harzessenz genannt wird) und bei einer gewissen Behandlung des Terpenthinöls mit Schwefelsäure entsteht und welches wiederum in polymerischen Formen auftreten kann.

Diese Eintheilung sucht Gladstone dann durch die Verbindungen mit Salzsäure, durch die Dampfdichten, specif. Gewichte, Consistenz, Refractions-Index, Dispersion etc. etc. specieller zu begründen. So haben z. B. die Kohlenwasserstoffe der Formel  $C^{10}H^{16}$  ein specif. Gewicht von 0,846 bis 0,880 und eine Dampfdichte von 4,7, dagegen die der Formel  $C^{15}H^{24}$  ein spec. Gewicht von 0,904 bis 0,927 und eine Dampfdichte von 7,1 und die der Formel  $C^{20}H^{32}$  ein specif. Gewicht von 0,939 bei  $+20^{\circ}$ . Das Weitere darüber gehört nun so ganz in den Bereich der Chemie.

Die *sauerstoffhaltigen* Oele entsprechen dann nach ihrer Zusammensetzung und nach ihren chemischen Reactionen mehreren Gruppen, welche erst noch weiter verfolgt werden müssen, und die dazu von Gladstone bei mehreren Oelen neu erforschten Verhältnisse finden sich im Folgenden bei den einzelnen Oelen mitgetheilt.

*Prüfung ätherischer Oele auf fette Oele.* Rhien (Buchn. N. Repert. XXI, 502) hat die bisher üblichen Prüfungsmethoden der ätherischen Oele auf fette Oele kritisch besprochen, ihre Mängel hervorgehoben und dafür ein neu ermitteltes und gewiss sehr beachtenswerthes Prüfungsverfahren an die Stelle gesetzt.

Namentlich findet er die lange bekannte Prüfung unzuverlässig, wenn man das Oel von Papier abdunsten lässt, indem die Oele sich verharzen und die Verwandlungsproducte in und auf

dem Papier zurücklassen, was auch der Fall ist bei frischen Oelen, wenn sie, z. B. das Citronenöl, mechanisch durch Auspressen gewonnen werden. Eben so leistet eine Löslichkeit in der 8fachen Menge eines Weingeistes von 0,823 specif. Gewicht keine Gewähr für Ricinusöl, welches bekanntlich mit aufgelöst wird. Dagegen besteht nach Rhien in einer Destillation die sicherste und einfachste Prüfung, zumal bei einem etwaigen Betrug doch sicher wenigstens so viel fettes Oel zugefügt wird, dass man es sicher dabei findet und selbst, wie auch wohl zuweilen verlangt wird, quantitativ bestimmen kann. Diese Destillation führt man nun am zweckmässigsten in folgender Art aus:

Man füllt einen  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Kochkolben etwa bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser und bringt ihn durch 2 rechtwinklige und mittelst eines Caoutchouc-röhrchens mit einander verbundene Glasröhren mit einem Kölbchen von 200 C.-C. Inhalt so in Verbindung, dass der längere Schenkel der Dampfleitungsröhre bis auf den Grund des Kölbchens reicht. In dieses gibt man etwa 100 C.-C. destillirtes Wasser und, je nach der zur Verfügung stehenden Menge des ätherischen Oels, 1 bis 10 oder 15 C.-C. dieses Oels. Das kleinere Kölbchen bringt man mittelst einer spitzwinklig gebogenen Glasröhre mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung; zum Auffangen des Destillats bedient man sich eines in  $\frac{1}{10}$  C.-C. getheilten Cylinders, welcher zum Abfluss des mit dem Oele übergelassenen Wassers mit einer angeschmolzenen gekrümmten Seitenröhre nach Art einer Florentiner Vorlage versehen ist. Für leichtere Oele ist diese Seitenröhre am unteren Theile des graduirten Cylinders angeschmolzen, ähnlich einer Gay-Lussac'schen Burette, während der zum Aufsammlen schwerer ätherischen Oele bestimmte Cylinder die Ausflussröhre oben hat, und das Destillat lässt man dann in den Cylinder durch ein auf die Oeffnung mittelst eines durchbohrten Korks lose aufgesetztes Trichterchen fliessen, dessen Röhre fast bis in die Mitte des Cylinders hineinragt. Beide Arten Cylinder werden vor der Destillation bis zum Ausfliessen mit destillirtem Wasser gefüllt. Nachdem diese Vorkehrungen getroffen worden sind, bringt man das Wasser im grösseren Kolben zum lebhaften Kochen und unterhält dasselbe, bis die Wasserdämpfe, welche durch den Inhalt des kleineren das ätherische Oel enthaltenden Kolben zu gehen gezwungen sind, alles ätherische Oel mit sich fortgeführt haben, was man daran erkennt, dass in der graduirten Vorlage keine Vermehrung des ätherischen Oels mehr stattfindet. In der Regel reichen 10 bis 15 Minuten hin, um alles ätherische Oel aus dem Kölbchen mittelst dieser Dampfdestillation in die Vorlage überzuführen. Die Differenz zwischen der Menge des in das Kölbchen gebrachten ätherischen Oels und der Menge des Destillats gibt die Quantität des beigemischten fetten Oels an, da die Löslichkeit der ätherischen Oele in Wasser so gering ist, dass der dadurch verursachte Fehler unberücksichtigt bleiben darf (was aber bei einigen Oelen doch wohl nicht ganz richtig ist. Ref.).

Bei sehr theuren Oelen genügt es, nur 1 C.-C. davon der Destillation zu unterwerfen, nur muss man in diesem Falle den Inhalt des Kölbchens nach dem Erkalten einige Male mit Aetherschütteln, die Aetherschichten mit einer Pipette abheben und in einem Becherglase verdunsten lassen. Ein Schälchen eignet sich dazu nicht, weil das Oel beim Verdunsten des Aethers leicht über den Rand klimmt. Den Rückstand von Aether erwärmt man in einem Wasserbade, bis kein Verlust im Gewicht mehr eintritt, wodurch man das Gewicht des beigemischt gewesenen nicht flüchtigen Körpers erfährt. Die Beschaffenheit des Rückstandes von der Aetherlösung lässt auch leicht erkennen, ob der bei der Destillation eingetretene Verlust ganz oder theilweise auf Rechnung einer etwaigen Verharzung des ätherischen Oels zu setzen ist.

*Qualitative und quantitative Prüfung der ätherischen Oele auf Weingeist.* Nachdem bereits Frederking (Jahresber. für 1870 S. 406) ein reines und bis zu 1,267 specif. Gewicht entwässertes Glycerin sehr geeignet befunden hatte, nicht allein um Schwefeläther und Essigäther auf einen Gehalt an Weingeist zu prüfen, sondern diesen auch aus den beiden Aetherarten abzuscheiden, und nachdem er daneben darauf hingewiesen hatte, dass das Glycerin auch zur Entdeckung des Alkohols in ätherischen Oelen verwandt werden könne, hat sich Böttger (Buchn. N. Repert. XX, 566) durch eigne Versuche überzeugt, dass sich die ätherischen Oele nicht mit Glycerin mischen, von diesem aber ein Gehalt an Alkohol leicht daraus aufgenommen wird, und darauf die folgende Prüfungsweise der ätherischen Oele auf Alkohol gegründet:

Man füllt eine in 12 Cub.-Centimeter genau eingetheilte Glasröhre mit 6 C.-C. des chemisch reinen Glycerins von 1,25 spec. Gewicht und hierauf mit 6 C.-C. des zu prüfenden Oels, verschliesst die Röhre mit dem Daumen, schüttelt beide Flüssigkeiten darin wiederholt kräftig durch einander und stellt so lange ruhig, bis sich beide wieder völlig klar von einander geschieden haben, und beobachtet nun das Volum des Glycerins: war Alkohol zugegen, so ist das Volum grösser wie vorher, und zwar um so viel, als Alkohol in dem Oel vorhanden war.

*Prüfung der ätherischen Oele auf Wasser.* Leuchs (Journ. für pract. Chem. N. F. VI, 159) hat gefunden, dass alle durch Destillation mit Wasser bereiteten Oele stets Wasser aufgelöst enthalten, selbst wenn sie völlig klar und homogen erscheinen, und dass wir in dem Petroleumäther ein vortreffliches Mittel besitzen, diesen Gehalt an Wasser darin nachzuweisen. Schüttelt man nämlich die Oele mit einem mehrfachen Volum von dem Petroleumäther (sogen. Benzin), so mischen sie sich damit sogleich unter Ausscheidung des Wassers in Gestalt von unzähligen mikroskopischen Tröpfchen, die der Mischung ein trübes Ansehen geben, um so stärker, je grösser der Gehalt an Wasser. Mit diesen Proben zeigten sich

a. *wasserhaltig*: Lavendelöl, Spiköl, Nelkenöl, Zimmetöl, Rosmarinöl, Sassafrasöl, Wachholderöl, Citronenöl und Bergamottöl.



b. *Nur Spuren von Wasser enthaltend*: Portugalöl und das Oel aus den Blättern von *Gaultheria procumbens*.

c. *wasserfrei* dagegen: Terpenthinöl, Cedernöl, Rautenöl, Citronenöl (?) und Bernsteinöl.

*Oleum Amygdalarum amararum aethereum*. Zu einer *qualitativen* Prüfung des *Bittermandelöls* auf beigemischtes Nitrobenzol kann man nach Bourgoin (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XV, 281 und XVI, 25) ganz einfach 2 Theile des Oels in einer Proberöhre mit 1 Theil festem Kalihydrat (z. B. 1 Gramm mit  $\frac{1}{2}$  Gramm) versetzen: das *reine* Oel färbt sich dann beim Schütteln damit nur gelblich, ist aber Nitrobenzol darin vorhanden, so färbt es sich rasch gelbroth und nach einigen Minuten grün; fügt man nun eine kleine Menge Wasser hinzu, so trennt sich das Gemisch leicht in 2 Schichten, wovon die untere eine gelbe Farbe und die obere eine grüne Farbe besitzt, die bis zum folgenden Tage in Roth übergeht. So deutlich und empfindlich, wie die auf die Erzeugung von Anilin etc. gegründete Prüfung von Flüciger (Jahresb. für 1870 S. 455) ist diese von Bourgoin doch gewiss nicht, und führt derselbe sie in Fällen, wo seine Methode ein zweifelhaftes Resultat gibt, in allgemeinen Zügen, gleichsam als von ihm herrührend, auch selbst noch dazu an.

Zu einer *quantitativen* Ermittlung des beigemischt gefundenen Nitrobenzols hat Bourgoin ferner eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron sehr geeignet befunden, welches Salz bekanntlich mit dem Bittermandelöl als Aldehyd eine krystallisirende und in reinem Aether nicht lösliche Verbindung eingeht. Man bringt zu dem Versuch 5 oder 10 Grammen des zu prüfenden Oels in eine Proberöhre, setzt 20 oder 40 Cub.-Centimeter einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron hinzu, und schüttelt wiederholt und bis zur völligen Bindung des Bittermandelöls kräftig durch einander. Dann schüttelt man die Mischung mehrere Male mit reinem Aether aus, der das vorhandene Nitrobenzol auszieht und dann beim Verdunsten auf einem Wasserbade zurücklässt, so dass seine Menge im Gewicht dabei leicht bestimmt werden kann. Als Bourgoin dann ein künstliches Gemisch von gleichen Theilen Bittermandelöl und Nitrobenzol auf diese Weise prüfte, bekam er aus 8 Grammen des Gemisches 3,74 und aus 5 Grammen des Gemisches 0,89 Grammen Nitrobenzol, und ist er der Meinung, dass dieses Resultat für die Praxis genüge. Mit dem so abgeschieden erhaltenen Nitrobenzol können dann zur Constatirung desselben wohl bekannte Reactionen angestellt werden. — Dieses Prüfungsverfahren ist uns übrigens auch schon einfacher und besser durch Wagner (Jahresb. für 1867 S. 348) bekannt.

*Oleum Anethi*. Von dem sauerstoffhaltenden Oel im *Dillöl* hat Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 746) nachgewiesen, dass es dieselbe Zusammensetzung wie das Carvol (vergl. nachher den Artikel „*Oleum Carvi*“) =  $C^{20}H^{28}O^2$  besitzt,

dass es gleichwie dieses mit Schwefelwasserstoff eine schön krystallisirende Verbindung =  $C^{20}H^{28}O^2 + HS$  bilden kann, dass es ferner denselben Siedepunkt, dasselbe specif. Gewicht und denselben Refractions-Index, wie das Carvol hat, aber eine Dispersion von nur 0,333 und eine Circular Polarisation von nur  $+168^\circ$  besitzt, also mit dem Carvol isomerisch ist, in Folge dessen er es *Dill-Carvol* nennt. Gladstone ist selbst geneigt, dieses Oel mit dem Carvol als identisch zu betrachten.

*Oleum Cajeputi.* Von Hanbury bekam Histed (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 804) 5 verschiedene Proben von einem mehr oder weniger grün gefärbten *Cajeputöl* mitgetheilt, um zu untersuchen, ob sie alle durch Kupfer grün gefärbte seyen. Drei dieser Proben waren 1830, 1870 und 1871 auf den Londoner Markt gebracht worden, und eine gesättigt grüne Probe war von Laplace auf seiner Weltumsegelungsreise 1839 acquirirt und in die Sammlung von Lens gekommen; eine Probe schien ihm mit Citronellen-Oel (Melissen) verfälscht zu seyn, und eine sechste Probe war aus seiner Apotheke entnommen.

Das Resultat seiner Prüfungen besteht nun darin, dass alle 6 Proben kupferhaltig waren. Bei einigen Oelen liess sich das Kupfer schon durch Schütteln mit Ammoniakliquor ausziehen unter Entfärbung des Oels, und im Uebrigen suchte er das Kupfer in den Oelen auf die Weise, dass er einige Grammen davon auf einem Porcellanschälchen verdunstete, den Rückstand durch Glühen einäscherte, die Asche mit 1 Tropfen Salpetersäure behandelte, dann mit Wasser etwas verdünnte, filtrirte und das Filtrat mit Ammoniak, Kaliumeiscyancyanür etc. auf Kupfer prüfte. Die Quantität des Kupfers darin hat Histed nicht bestimmt, aber er gibt an, dass Guibourt einmal in einer Probe 0,027 Procent Kupfer gefunden haben wolle, dass der Gehalt jedoch in den meisten Fällen ein weit geringerer sey, so dass das Oel dadurch für den medicinischen Gebrauch keineswegs untauglich werde.

Die durch Kupfer grünen Oele wurden durch Rectification farblos, färbten sich aber durch einige Kupferspäne rasch wieder grün. Uebrigens ist Histed der Ansicht, dass die grüne Farbe des Cajeputöls nicht immer nothwendig von Kupfer bedingt werde, indem z. B. Guibourt angebe, aus den Blättern verschiedener Arten von Melaleuca, Metrosideros und Eucalyptus schön grüne Oele erhalten zu haben (dieses kann wohl um so weniger bestritten werden, als wir auch z. B. aus Achillea Millefolium je nach der Entwicklung, Standort und Boden ein gelbes, grünes und blaues Oel erhalten können, aber diese natürlich grünen und blauen Farben der Oele verändern sich gar leicht, auch wenn man sie ihnen künstlich durch Pflanzenfarbstoffe ertheilt hat, während das grüne Cajeputöl des Handels seine grüne Farbe selbst in nur wenig gefüllten Gläsern bekanntlich nicht verändert, und ist dasselbe wohl noch niemals bei richtiger Prüfung frei von Kupfer befunden worden. Ref. selbst hat bei seinen 40jährigen Visitationen der

Apotheken in der Provinz Hannover viele hunderte von Proben des grünen Cajeputöls aus den verschiedensten Bezugsquellen nie vergebens auf Kupfer untersucht. Bei der früheren Versendung des Oels in kupfernen Flaschen aus Holländisch-Indien war die grüne Farbe leicht erklärlich und mit derselben allgemein so bekannt geworden, dass man es auch jetzt noch grün verlangt, und dass man bei der schon lange eingeführten Versendung in Glasflaschen das Oel natürlich künstlich mit Kupfer färben muss, um verkäuflich zu werden. Ausserdem ist das Oel auch verfälscht und ganz falsch vorgekommen. (Jahresb. für 1861 S. 200 und für 1867 S. 349.)

Schär bemerkt in einer Notiz zu der Mittheilung von Histed's Angaben, dass auch er in allen ihm bisher zugänglich gewesenen grünen Cajeputölproben stets Kupfer gefunden habe, und zwar durch die sogenannte Guajac-Blausäure-Probe (Jahresb. für 1868 S. 437), zufolge welcher er einige Tropfen des Oels in einer aus 1 Theil Guajacharz und 200 Theilen Alkohol bereiteten Guajactinctur auflöse und dann ein etwas Blausäure enthaltendes Wasser zufüge, wobei dann eine intensiv blaue Färbung das Kupfer ausweise und selbst noch in einem Oleum Cajeputi rectificatum zu erkennen geben soll, wenn dasselbe in Folge nicht sorgfältiger Bereitung sehr geringfügige und das Oel nicht färbende Spuren von Kupfer behalten hat. Sicherer erscheint Ref. jedoch die im Jahresbericht für 1845 S. 175 angegebene Prüfung.

Nach Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 746) besitzt das Oel aus den Blättern von *Melaleuca ericifolia* und *Melaleuca linarifolia* dieselbe Beschaffenheit wie das Oel von *Melaleuca Leucadendron*, von welcher letzteren Pflanze man das Cajeputöl des Handels gewöhnlich ableitet. Eben so fand er das nachher folgende „Oleum Eucalypti Globuli“ (Gladstone nennt „Eucalyptus oleosa“ als Ursprung des Eucalyptusöls im Handel) in den folgenden Verhältnissen mit dem Cajeputöl sehr nahe übereinstimmend:

	Sp. Gew. bei +20°	Siede- punkt	Refract. Index.	Dispersion	Circular. Polarisat.
Oel aus Mel. Leucadendron	0,9160	174°	1,4532	0,218	2
„ „ „ ericifolia	0,8960	173°	1,4560	0,239	+30
„ „ „ linarifolia	0,8985	173°	1,4651	0,263	+11
„ „ Eucal. oleosa	0,8075	171—176	1,4563	0,227	+10

Die chemische Beschaffenheit des Cajeputöls ist aus Schmidt's und Schwanert's Versuchen (Jahresb. für 1863 S. 170) bekannt.

*Oleum Carvi.* Das zuerst in *Kümmelöl* von Völckel (Jahresber. für 1853 S. 137) nachgewiesene

*Carvol* =  $C^{20}H^{28}O^2$  siedet nach Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 746) bei +227°, hat 0,953 spec. Gew. bei +20°, einen Refractions-Index  $n = 1,4886$  bei +20°, eine Dispersion von 0,0345 und eine Circular-Polarisation = +145°. Er hat ferner gezeigt, dass die sauerstoffhaltigen Oele im *Dill*, in der *Pfeffermünze* und in der *Muscatnuss* nicht allein in der Zusam-

mensetzung sondern auch, ausgenommen die Circular-Polarisation, in den anderen eben angeführten Eigenschaften mit dem Carvol völlig übereinstimmen, diese Oele also mit dem Carvol isomerisch sind, und halte ich es daher nicht für nöthig, die für diese Oele speciell angegebenen Zahlen hier hinzuzufügen. Die Uebereinstimmung der Oele von Dill und Pfeffermünze mit dem Carvol geht darin noch weiter, dass sie mit HS eine ganz ähnliche Verbindung eingehen, nämlich  $= C^{20}H^{28}O^2 + HS$ . Das Oel aus der Muscatnuss kann dagegen eine solche Verbindung mit HS nicht hervorbringen.

*Oleum Cinnamomi.* Ueber das Zimmetöl finden sich S. 52—54 dieses Berichts sehr wichtige Mittheilungen.

*Oleum Citri.* Das flüchtige Oel aus den Blättern von *Citrus Limonum* ist nach Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 687) hellgelb, hat 0,8914 spec. Gewicht bei  $+10^\circ$ , beginnt bei  $+155^\circ$  zu sieden, aber die Hauptmenge geht davon bei  $+166$  bis  $168^\circ$  über, und diese hat 0,8549 spec. Gewicht bei  $+19^\circ,5$ , einen Refractions-Index von  $n = 1,4680$  und eine Dispersion von 0,273. Der Geruch derselben war dem Citronenöl aus der Fruchtschale der Citronen ähnlich und wahrscheinlich ist sie ein mit diesem Oel identischer Kohlenwasserstoff.

*Oleum Eucalypti Globuli.* Kaum sind die Blätter dieser Myrtacee und das daraus bereitete flüchtige Oel (Jahresber. für 1870 S. 198) in den Arzneischatz aufgenommen, so findet es Duquesnel (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4. Ser. XVI, 44) schon für nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass das Oel auf mehrfache Weise verfälscht werden könne (nicht auch schon verfälscht worden ist?), und er fügt Methoden hinzu, wie man die Verfälschung mit mehreren Substanzen erfahren kann, nämlich mit:

a. *Alkohol*, der sich darin zu erkennen gibt, wenn man das Oel in einer graduirten Glasröhre mit seinem gleichen Volum Wasser wiederholt durchschüttelt und dann ruhig stellt, worauf die Zunahme des Wassers im Volum unter dem sich davon wieder abgeschiedenen Oel so ziemlich die dem Oel zugesetzte Menge von Alkohol ausweist (Vergl. S. 452 dieses Berichts). — Zur Entdeckung des Alkohols kann auch Anilinroth angewandt werden, indem sich dasselbe in dem Eucalyptusöl nicht auflöst, die Farblosigkeit oder eine schwach grünliche Farbe desselben auch nicht verändert, dagegen aber in um so grösserer Menge und mit entsprechend intensiverer rothen Farbe davon aufgenommen wird, je grösser der Gehalt an Alkohol (Jahresber. für 1867 S. 340).

b. *Fetten Oelen*, welche erkannt werden, wenn man etwas von dem Oel auf Papier über Kohlen verdunsten lässt, durch einen zurückbleibenden Fettfleck, oder, wenn man das Oel mit Wasser destillirt, wobei fette Oele zurückbleiben und dann in Gestalt von Tröpfchen auf dem rückständigen Wasser schwimmen.

c. *Terpenthinöl*, welches sich kund gibt, wenn man das Eucalyptusöl für sich destillirt: das echte Oel siedet und destillirt

erst bei  $+169$  bis  $171^{\circ}$ , während das Terpenthinöl schon bei  $+155^{\circ}$  siedet; das Terpenthinöl destillirt also hauptsächlich zunächst davon ab, und ist das Oel davon um so reiner, je mehr sich der anfängliche Siedepunkt  $+169^{\circ}$  nähert. — Ausserdem erfährt das echte Eucalyptusöl mit Jod wohl eine Zersetzung, aber nicht mit explosiver Erhitzung und Entwicklung von rothen Joddämpfen, wie solches bei vorhandenem Terpenthinöl mehr oder weniger der Fall seyn würde.

d. *Copaivabalsamöl*, welches bei einer Destillation sehr leicht durch seinen hohen Siedepunkt von  $+260^{\circ}$  erkannt werden kann, während das echte Oel bei  $+169^{\circ}$  bis  $171^{\circ}$  siedet und destillirt. Dasselbe bleibt also zurück, wenn der Siedepunkt etwas über  $+171^{\circ}$  gestiegen ist, und unterscheidet sich dann auch noch durch die ungleich viel grössere Menge von 73procentigem Alkohol, welche es im Vergleich zum echten Oel zur Auflösung bedarf, indem 1 Cub.-Centimeter des echten Oels sich schon in 1,6 Cub.-Centim. des 73procentigen Alkohols auflöst.

Wie das Eucalyptusöl =  $C^{24}H^{40}O^2$  (Jahresber. für 1870 S. 199), mit dem Cajeputöl in gewissen Beziehungen übereinstimmt, ist schon vorhin (S. 455) nach Gladstone erwähnt worden. Inzwischen weicht es doch noch in mehreren Beziehungen, und so auch in der Zusammensetzung davon ab, indem das Cajeputöl nach der Formel  $C^{20}H^{36}O^2$  zusammengesetzt gefunden worden ist.

*Oleum Melissa.* Den Hauptbestandtheil des Melissenöls nennt Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 746) *Citronellol*, und er hat dasselbe nach der Formel  $C^{10}H^{16}O$  zusammengesetzt gefunden. Eine Portion desselben aus Oel von Penang hatte 0,8749 specif. Gewicht bei  $+20^{\circ}$ , einen Siedepunkt von  $+202$  bis  $205^{\circ}$ , einen Refractions-Index  $a = 1,4563$  bei  $+20^{\circ}$ , und eine Dispersion  $= 0,0251$ ; eine andere aus Oel von Ceylon hatte 0,8741 spec. Gewicht bei  $+20^{\circ}$ , einen Siedepunkt von  $+199$  bis  $202^{\circ}$ , einen Refractions-Index  $a = 1,4594$ , eine Dispersion  $= 0,0262$  und eine Circular Polarisation  $= -13^{\circ}$ , aber beide Portionen wiesen eine gleiche elementare Zusammensetzung aus. — Hieran schliesst Gladstone das sauerstoffhaltige Oel von

*Oleum Absinthii* und nennt dasselbe *Absinthol*, weil man es ebenfalls nach der Formel  $C^{10}H^{16}O$  zusammengesetzt gefunden zu haben angebe. Es zeigt sich jedoch, ungeachtet dieser gleichen Zusammensetzung von dem Citronellol sehr wesentlich verschieden: Es besitzt nämlich nach Gladstone's Versuchen 0,9267 specif. Gewicht bei  $+20^{\circ}$ , siedet bei  $+217$ , hat einen Refractions-Index  $a = 1,4543$ , eine Dispersion  $= 0,0243$  und eine Circular Polarisation von  $+134$ .

*Oleum nucum moschatarum.* Bekanntlich hat Koller (Jahresber. für 1864 S. 85 und 230 und für 1865 S. 184) das Oel aus Muscatnüssen und aus der Muscatblüthe als völlig identisch

und nach der von Schacht (Jahresber. für 1862 S. 193) dafür aufgestellten Formel  $C_{60}H_{100}O_2$  rationell =  $C_{20}H_{32} + 2(C_{20}H_{32} + H_2O)$  zusammengesetzt befunden. Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 246 und 247) hat nun aus dem rohen Oel der Muscatnüsse durch fractionirte Rectificationen ein Oel isolirt, welches er *Myristicol* nennt, und er ist bei der Prüfung desselben zu anderen Resultaten gekommen. Er fand es, wie schon beim „*Oleum Carvi*“ erwähnt wurde, dem Carvol sehr verwandt. Es besass jedoch einen Siedepunkt von  $+224^\circ$ , ein specif. Gewicht von  $0,9466$  bei  $+20^\circ$ , einen Refractions-Index  $n = 1,4848$   $+20^\circ$ , eine Dispersion  $= 0,0312$  und eine Circular-Polarisation von nur  $+31^\circ$ . Ausserdem zeigte es sich nicht fähig, mit Schwefelwasserstoff eine krystallisirende Verbindung zu bilden. Die aus dem Oel erhaltene Portion von  $+220^\circ$  Siedepunkt ergab bei der Analyse auch etwas mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel  $C_{20}H_{28}O_2$  für das Carvol entspricht. Uebrigens schliesst er aus diesen Resultaten und aus der Dampfdichte des Oels  $= 5,71$ , dass dasselbe jedenfalls der Gruppe von Oelen angehören müsse, welche  $C^{10}$  (nach anderen Chemikern verdoppelt =  $C^{20}$ ) enthielten, dagegen keiner anderen Gruppe welche  $C^{15}$  (event.  $C^{30}$ ) einschlossen.

*Oleum Menthae piperitae.* Einem Pfeffermünzöl des amerikanischen Handels hat Saunders (Proceedings of the Pharmaceut. Association XIX, 63) Ricinusöl bis zu 25 Proc., und Shuttleworth (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 170) einem anderen 38,18 Procent Ricinusöl und zugleich 29,1 Proc. Alkohol beigemischt gefunden, so dass das wahre Pfeffermünzöl darin nur 32,72 Procent betrug und Shuttleworth bemerkt, dass eine so grobe Verfälschung noch nicht vorgekommen sey. Von diesem letzteren Oel war ein Posten von 55 Pfund in Canada eingeführt worden, und wurde dasselbe als nur mit einem fetten Oel verfälscht angesehen, weil es beim Verdunsten von Filtrirpapier einen schmierigen Fleck zurückliess, in Folge dessen man die ganze Menge Shuttleworth zur Reinigung übergab, weil man es nicht verkaufen wollte, nachdem es sich sicher als verfälscht bekundet hatte. Derselbe unterwarf das Oel mit Wasser der Destillation und konnte dann von dem übergegangenen alkoholhaltigen Wasser 18 Pfund = 32,72 Procent eines Pfeffermünzöls von sehr guter Qualität abnehmen, dessen Gehalt jedoch um soviel ein wenig grösser angenommen werden kann, als sich davon in dem alkoholhaltigen Wasser aufgelöst hatte. Zurückblieben bei der Destillation 21 Pfund = 38,18 Procent Ricinusöl und der Alkohol wurde aus dem Verlust zu 16 Pfund = 29,1 Proc. berechnet.

Dieser arge Betrug war offenbar durch Versuche ermittelt worden, indem ein von Shuttleworth nach den gefundenen Procenten bereitetes Gemisch ebenso beschaffen war, wie das ihm übergebene Oel, nämlich völlig klar, im Aeusseren dem echten Pfeffermünzöl täuschend ähnlich, dünnflüssig, in Alkohol von  $0,838$  specif. Gewicht völlig löslich, und von  $0,894$  specif. Gewicht bei

+ 15°,5, welches also nur wenig von dem des echten Pfeffermünzöl = 0,9 bis 0,92 abweicht. Schüttelt man aber das verfälschte Oel mit einem gleichen Volum Wasser, so erhält man eine milchige Emulsion, aus der sich eine ölige Schicht absondert, die nur  $\frac{1}{4}$  des Volums vom angewandten Oel beträgt, also nicht der Menge des gegenwärtigen Alkohols entspricht, dessen Vorhandenseyn aber die milchige Emulsion ausweist.

Shuttleworth ist der Ansicht, dass das von Saunders geprüfte Oel (ohne Angabe der Prüfungsweise) nicht bloss Ricinusöl, sondern auch den von demselben übersehenen Alkohol enthalten habe, weil ein Gemisch von 25 Procent Ricinusöl und 75 Proc. Pfeffermünzöl so dickflüssig sey, um sogleich als verfälscht erkannt zu werden.

*Oleum Menthae viridis.* Dieses sauerstoffhaltige Oel hat Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 746) nicht gut *Menthol* genannt, weil dieser Name für das krystallisirte Pfeffermünzstearopten als ein Alkohol (Jahresber. für 1861 S. 200) angenommen worden ist. Er hat es nach der Formel  $C^{20}H^{28}O^2$  zusammengesetzt gefunden, wodurch es sowohl von dem Stearopten als auch Eläopten des Pfeffermünzöls (Jahresb. für 1863 S. 170) entschieden abweicht. Dagegen hat es Gladstone, wie schon S. 455 angeführt wurde, mit dem Carvol nicht allein gleich zusammengesetzt, sondern auch in mehreren anderen Beziehungen so ähnlich befunden, dass es davon als eine interessante isomerische Modification auftritt. Es siedet nämlich bei + 225°, hat 0,9515 spec. Gewicht bei + 20°, einen Refractions-Index  $n = 1,4839$  bei + 20°, eine Dispersion = 0,0326 und eine Circular Polarisation = -108°. Es bildet ferner mit Schwefelwasserstoff eine in sehr schönen und seideartigen Nadeln krystallisirende Verbindung =  $C^{20}H^{28}O^2 + HS$ , welche also auch dieselbe Zusammensetzung hat, wie die von Carvol. Sehr merkwürdig ist es endlich, dass das Oel völlig so riecht, wie die grüne Münze (Spearment) dass es aber nach der Ausscheidung aus der Verbindung mit Schwefelwasserstoff genau so wie das Carvol riecht.

*Oleum Rosarum.* Bekanntlich ist das echte *Rosenöl* eine Lösung von einem Stearopten in einem Eläopten nach ungleichen Verhältnissen, oft so, dass das Oel bei gewöhnlicher Temperatur eine blättrig krystallinische Masse bildet, und legt man noch fortwährend im Handel einen grossen Werth auf diese Erstarrungsfähigkeit als ein Kriterium der Echtheit, ungeachtet man längst weiss (Jahresber. für 1859 S. 170—172 und für 1867 S. 350), einerseits dass das Stearopten an und für sich ganz geruchlos ist und keinerlei Bedeutung für die Zwecke der Anwendung des Oels hat, das Oel mithin hierbei um so vorthheilhafter ist, je geringer der Gehalt an den Stearopten, und andererseits dass sowohl dieses Stearopten als auch das Eläopten durch andere ähnliche Körper ersetzt werden kann, das Oel folglich in doppelter Weise verfälscht wird. Nun aber hat Baur (Polytechn. Journ. CCII, 253)



gefunden, dass man ein echtes, aber natürlich stearoptenarmes, daher bei niedrigen Temperaturen erst schwach krystallisirendes, deshalb weniger geachtetes und billiger käufliches Oel dadurch zu einem beliebig stark krystallisirenden umwandeln kann, dass man das Eläopten mit nascirendem Wasserstoff zu dem Stearopten zurückführt, wobei also Baur ausdrücken zu wollen scheint, dass sich in der lebenden Rose zuerst das Stearopten erzeuge und dieses sich dann nachher mehr oder weniger in Eläopten verwandele.

Baur suchte nämlich aus einem echten Rosenöl das Stearopten durch Abkühlen etc. so vollständig zu entfernen, dass es bei  $-15^{\circ}$  durchaus nichts Krystallinisches mehr absetzte, legte dann einige Körner von metallischem Zink in durch starke Salzsäure schwach sauer gemachten Alkohol, tropfte von dem von Stearopten befreiten Rosenöl so viel hinzu, als sich darin wirklich lösen konnte, und stellte das Gefäss ruhig. Schon in einigen Stunden begann die Abscheidung eines dicken weissen Schaumes an der Oberfläche, den er in dem Maasse seiner Erzeugung abnahm und von dem er dann allmähig so viel bekam, um nach gehöriger Reinigung damit Versuche anzustellen, welche zu dem Resultat führten, dass er alle Eigenschaften des natürlichen Stearoptens im echten Rosenöl besass, selbst den Schmelzpunkt  $= +33^{\circ}$ , und ist Baur daher der Ansicht, dass man auf diesem Wege ein weniger krystallisirendes und billigeres Rosenöl künstlich in ein beliebig stärker krystallisirendes und viel theureres Oel werde verwandeln können. Eine Analyse von dem künstlich erzielten Stearopten hat Baur nicht gemacht, sondern da ihm seine veränderte Stellung als Professor an der Artillerieschule in Constantinopel eine Fortsetzung der Versuche nicht erlaubte, so überlässt er Anderen dieselben mit dem Bemerken, dass man das echte Rosenöl dazu wohl von der Firma Ihmsen et Co. in Constantinopel beziehen können.

War übrigens das Rosenölstearopten, woran wohl kaum zu zweifeln, wirklich echt, welches Flückiger (Jahresb. für 1868 S. 386) von Hanbury bekam, und welches Flückiger als ein bei  $+32,5^{\circ}$  schmelzendes und nach der Terpenthinölformel (nach Blanchett & Sell  $= C^{16}H^{32}$ ) zusammengesetztes *Paraffin* erkannte, wovon Baur keine Kunde gehabt zu haben scheint, so würde man offenbar durch Aufsuchen eines solchen Paraffins und Auflösen desselben um Vieles billiger und einfacher dazu gelangen können, wenn man ein nicht sehr krystallisirendes Rosenöl sinnlos krystallisirender und theurer bezahlbar machen wollte.

Uebrigens sind Baur's Angaben interessant genug, um weiter verfolgt und sicher chemisch erklärt zu werden.

Aus dem „Canadian Pharmac. Journal, Sept. 1872“ werden ferner im „American Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 513“ verschiedene statistische Nachrichten über die Fabrikation des Rosenöls in der Türkei mitgetheilt, welche nach den, in den vorhin citirten Jahresberichten referirten speciellen Angaben von Baur nichts Neues mehr enthalten, und ausserdem auch einige Un-

richtigkeiten darbieten, namentlich die Behauptung, dass das Oel aus den Blüthen der *Rosa damascena*, *R. sempervirens* und *R. moschata* gewonnen werde, während nach Baur es doch nur eine Spielart von der *Rosa damascena* ist, deren Blüthen in der Türkei dazu verwandt werden.

Nach Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 747) hat der flüssige sauerstoffhaltige Theil des Rosenöls ein spec. Gewicht von 0,881, einen Siedepunkt von  $+216^{\circ}$ , einen Refraktions-Index  $n = 1,4647$  und eine Dispersion von 0,0283.

*Oleum Schoenanthi*. Ueber das, unrichtig *indisches Geraniumöl* genannte Oel (Jahresb. für 1871 S. 397) hat Gladstone (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 687 und 747) verschiedene Mittheilungen gemacht, wobei er es auch *Vitirert* nennt.

Nach einer Angabe von Hanbury soll dasselbe von *Andropogon Pachnodes* gewonnen werden, während wir es nach bisherigen Nachrichten von mehreren Trachipogon- und Andropogon-Arten ableiten zu sollen Veranlassung hatten.

Das Gladstone vorliegende Oel war dunkelbraun, sehr zähflüssig, roch wie ein Gemisch von Santelholzöl und Patchouli. Durch Rectification wurde daraus ein bei  $+280$  bis  $283^{\circ}$  siedendes Oel erhalten, welches eine bräunlich grüne Farbe hatte, die nachher reiner grün wurde, und bei einer Behandlung mit Natrium erwies sich dasselbe als ein Gemisch von einem flüssigen Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Oel. Der flüssige Kohlenwasserstoff hatte einen Siedepunkt von  $+255^{\circ}$ . Das sauerstoffhaltige Oel hatte 0,884 spec. Gewicht, einen Refraktions-Index  $n = 1,4692$ , eine Dispersion  $= 0,295$  und eine Rotation von  $-3$ .

*Oleum Terebinthinae*. Nachdem Oppenheim schon früher (Jahresber. für 1864 S. 232) zu zeigen gesucht hatte, dass der bekanntlich aus *Terpenthinöl*  $= C^{20}H^{32}$  durch Assimilation von 6 Atomen Wasser entstehende

*Terpin*  $= C^{20}H^{40}O^6$  als ein Alkohol oder vielmehr Glycol betrachtet werden müsse, hat er mit diesem interessanten Körper noch anderweitige Versuche angestellt und (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 94) gefunden, dass man nicht bloss die aufgenommenen 6 Atome Wasser, sondern dazu auch noch 2 Aequivalente Wasserstoff davon abtrennen kann und dann einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C^{20}H^{28}$  vor sich hat, welcher mit dem *Cymol* im *Oleum Cumini* (Jahresb. für 1854 S. 183) identisch ist, in Folge dessen Oppenheim das Terpenthinöl selbst für einen

*Cymolwasserstoff*  $= C^{20}H^{28} + 2H$  erklärt, analog also dem Aethylwasserstoff  $= C^4H^{10} + H$  vom Aethyl-Alkohol.

Die Verwandlung des Terpins in das Cymol geht vor sich, wenn man 1 Atom des ersteren mit 2 äquivalenten Brom durchtränkt und auf etwa  $+50^{\circ}$  erwärmt, weil die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam stattfindet. Der Terpin

scheidet dann  $6\text{HO}$  ab und der übrig bleibende Kohlenwasserstoff  $= \text{C}^{20}\text{H}^{32}$  verwandelt sich mit  $2\text{Br}$  in das Bibromid  $= \text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{Br}_2$ , woraus dann Anilin schon bei gewöhnlicher Temperatur 2 Atome Bromwasserstoffsäure ( $2\text{HBr}$ ) abspaltet und das Cymol zurücklässt. Zur Vollendung dieser Abspaltung musste jedoch bei einem gewissen Punkte eine Erhitzung bis zum Siedepunkte des Anilins zu Hülfe gezogen werden, in Folge welcher sich ein Theil der Mischung anderweitig zersetzt und in eine harzige Masse verwandelt. Man löste dann das Product in Wasser, entfernte das dabei zurückbleibende Harz und unterwarf die Flüssigkeit der Dampfdestillation, bei der nun das Cymol zwischen  $+175$  und  $185^{\circ}\text{C}$  mit Wasser überging und dann auf dem mit abdestillirtem Wasser schwamm. Die Eigenschaften des Cymols sind genügend bekannt, und dass dasselbe wirklich Cymol war, hat Oppenheim durch dieselben hinreichend erwiesen.

Barbier (Compt. rend. vom 15. Jan. 1872) hat das Cymol ebenfalls aus dem Terpin durch Brom allein dargestellt.

In einer zweiten Mittheilung zeigt Oppenheim (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 628) dass das aus dem Citronenöl dargestellte Citren  $= \text{C}^{20}\text{H}^{32}$  unter ähnlichen Umständen ebenfalls dasselbe Cymol liefert, und sucht er die Verschiedenheit von Terpenthinöl und Citronenöl mit der Annahme zu erklären, dass die beiden additionellen Wasserstoffäquivalente in beiden Oelen eine verschiedene Lage hätten.

In dem toxicologischen Theil der letzteren Jahresberichte ist referirt worden, wie das Terpenthinöl nach den ersten Beobachtungen von Andant und Sorbets ein wichtiges chemisches Rettungsmittel bei Phosphorvergiftungen zu werden versprach, und wie es sich darauf auch durch die Versuche von Köhler, Lichtenstein, Vetter, Personne, Curie & Vigier etc. vielleicht als bestes Gegenmittel bei Vergiftungen herausgestellt hat. Den grössten Antheil an der sicheren pharmacologischen Ermittlung dieser wohl unerwarteten Eigenschaft des Terpenthinöls und an der Erklärung der Wirkung desselben verdanken wir jedenfalls Köhler, welcher seine ersten Resultate schon in der „Berl. Klin. Wochenschrift für 1870 Nro. 50“ mittheilte, und nun kürzlich dieselben zugleich mit neuen Erfahrungen berichtigt und erweitert zu der Broschüre verarbeitet und Ref. gütigst mitgetheilt hat, welche S. 5 sub Nro. 55 dieses Berichts als im Buchhandel erschienen aufgeführt worden ist. Der grössere rein pharmacologische und toxicologische Theil dieser Broschüre gehört nicht hierher, sondern dem dritten Abschnitt dieses Berichts der Toxicologie an, aber ich glaube hier die chemische Erklärung der Wechsel-Wirkung zwischen Terpenthinöl und Phosphor doch vorführen zu müssen, weil Pharmaceuten in vorkommenden Fällen das Terpenthinöl zu dispensiren haben und dann wissen müssen, von welcher Art das Oel seyn muss, wenn es wirklich nützen soll.

Köhler weist nun nach, dass die antidotarische Wirkung des Terpenthinöls auf der Erzeugung einer eigenthümlichen Verbin-

dung mit dem Phosphor beruht, welche Jonas (Annal. der Chem. und Pharmacie XXXIV, 239) schon 1840 entdeckt, aber nicht genauer chemisch auf ihre Natur untersucht hatte, und welche nach Köhler nur in sehr grossen Dosen giftig wirken kann.

Ueber die Entstehung dieser Verbindung gibt nämlich Jonas nur an, dass eine in der Wärme im verschlossenen Gefässe gemachte Lösung von Phosphor in Terpenthinöl (Citronenöl soll sich gleich verhalten) beim Erkalten ganz zu einer dem Wallrath im Ansehen ähnlichen Masse erstarre, welche sich an der Luft rasch verändere und verharze, und worin man etwa noch ungebundenen Phosphor durch sein Phosphoresciren beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erkennen könne. Köhler hat nun diese Angabe richtig befunden, dieselbe aber weiter chemisch verfolgt und gefunden

1. dass chemisch *reines* und frisch *rectificirtes* Terpenthinöl die wallrathähnlich aussehende Verbindung *nicht* erzeugt, sondern es muss ein gewöhnliches *sauerstoffhaltiges* oder *harzhaltiges* Terpenthinöl seyn, wenn es mit dem Phosphor die genannte Verbindung hervorbringen soll, und es ist dann ganz gleichgültig, von welcher Pinus-Art dasselbe gewonnen wurde, ob es deutsches oder französisches oder englisches Terpenthinöl ist, und ob es die Polarisations-Ebene des Lichts nach Rechts oder nach Links dreht. Ein frisch rectificirtes Terpenthinöl muss daher erst länger aufbewahrt und dadurch sauerstoff- oder harzhaltig geworden seyn, ehe man es als Gegenmittel bei Phosphor anwenden darf. — Daraus folgt nun von selbst, wie das Terpenthinöl beschaffen seyn muss, welches bei Phosphorvergiftungen in Apotheken dispensirt werden darf.

2. dass ein also wirksames Terpenthinöl die wallrathähnlich aussehende Verbindung im Organismus genau eben so, wie ausserhalb desselben, hervorbringt und durch sie die Vergiftung aufhebt.

3. dass die Wechselwirkung zwischen Phosphor und einem sauerstoff- oder harzhaltigen Terpenthinöl unter dem gleichzeitigen Einfluss von Wärme und intensivem Sonnenlicht so stürmisch stattfinden kann, dass das Gemisch explodirt.

Um nun diese wallrathähnlich aussehende Verbindung völlig rein und namentlich ohne mechanisch beigemengten Phosphor zu erhalten, verfährt man nach Köhler in folgender Weise:

Man erhitzt z. B. 2 Pfund sauerstoff- oder harzhaltiges Terpenthinöl auf  $+40^{\circ}$  in einem Kolben und unterhält diese Temperatur genau, während man  $1\frac{1}{2}$  Loth (6 Drachmen?) Phosphor zu kleinen Stückchen nach einander einträgt mit der Vorsicht, dass man den Kolben nach dem Eintragen eines jeden Stückchens vom Feuer hebt, so bald dasselbe geschmolzen ist, und schüttelt, bis es sich aufgelöst hat. Ist dann aller Phosphor in die Lösung gebracht worden, so giesst man dieselbe zum Erkalten in eine Schale; es scheidet sich dann zuerst ein wenig noch nicht chemisch gebundener schnell roth werdender Phosphor zugleich mit einem Theil der neuen Verbindung ab; dieses Gemisch wird ab-

filtrirt, zwischen Löschpapier gepresst und mit möglichst kaltem absoluten Alkohol behandelt, der die Verbindung auflöst und den Phosphor zurücklässt. Die Mutterlauge wird dann in grossen Krystallisirschalen mit Glasplatten bedeckt hingestellt, und alle 6 bis 8 Stunden die sich an der Oberfläche ausscheidende Verbindung mittelst eines Glasstabes hinabgestossen, und in 4 bis 5 Tagen wird man die gesammte Lauge krystallinisch erstarrt vor sich haben. Wird die Masse nun auf Presstücher gebracht und durch rasches und scharfes Pressen von Mutterlauge befreit, bis aus derselben in der Ruhe keine Terpenthinöltröpfchen mehr aussickern, so ist die wallrathähnlich aussehende Verbindung fertig, von der man den Theil, welcher aufbewahrt werden soll, in Glasröhren einschmilzt, den Rest aber wegen der grossen Veränderlichkeit bald möglichst zu Versuchen anwendet, namentlich zur Lösung in Alkohol (als welcher auch die vorhin von dem rothen Phosphor abgeschiedene Lösung dienen kann) um mit derselben die Verbindungen mit Blei, Baryt etc. darzustellen. Köhler nennt den neuen Körper

*Terpenthinphosphorige Säure* und glaubte dieselbe anfänglich nach seinen früheren analytischen Versuchen mit  $C_{20}H_{30}PO_2$  ausdrücken zu können, allein bei seinen neueren Versuchen hat es ihm nicht gelingen wollen, weder diesen Körper selbst noch seine Verbindungen mit Blei, Baryt etc. in einem so unveränderten Zustande herzustellen, dass gleiche und zu einer Berechnung der Zusammensetzung brauchbare elementar-analytische Resultate damit erzielt werden konnten. Für sich und in den Verbindungen mit Basen absorbiert er nämlich so begierig Sauerstoff, dass diese Absorption schon beim Lösen in Alkohol und beim Trocknen selbst über Schwefelsäure im Vacuo beginnt, und dann, wo er sich in Berührung mit Sauerstoff befindet, immer weiter fortschreitet. Nach der Absorption des Sauerstoffs zeigt sich Phosphorsäure, und wenn man auch nach den jetzt vorgelegten Resultaten neuer Versuche und Analysen von Köhler und von Heideprim annehmen wollte, dass die Terpenthinphosphorige Säure eine Verbindung von phosphoriger Säure mit einem Terpenthinöl sey, worin 1 H gegen 1 P ausgewechselt worden wäre, so ist diese Annahme nur eine durch Thatsachen durchaus noch nicht erwiesene Hypothese. — Bis auf Weiteres wollen wir den einmal gegebenen Namen aber doch noch beibehalten.

Die in obiger Weise dargestellte Terpenthinphosphorige Säure ist farblos, krystallinisch, wird aber unter dem Einfluss der Luft und des Lichts sehr bald klebrig, gelbgrünlich, amorph, und nach Kienöl riechend. Sie wird selbst in zugeschmolzenen Röhren unter dem blossen Einfluss des Lichts sehr langsam amorph und zähflüssig. Beim Erhitzen im Wasserstoffgas schmilzt die Säure bei  $+40^\circ$  und sie zersetzt sich dann mit Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas, besonders und mit Braunfärbung bei  $+50^\circ$ . Sie löst sich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzin, Schwefelkohlenstoff und in wässrigen Lösungen der Alkalien, anschei-

nend in allen Flüssigkeiten mit partieller Zersetzung durch absorbirten Sauerstoff, weil sie beim Verdunsten selbst unter einer Luftpumpe nicht unverändert daraus wieder krystallisirt erhalten werden kann. Von Wasser scheint sie nicht gelöst zu werden, was aber nicht angeführt worden ist.

Die Lösung in Alkohol gibt mit Lösungen der Salze von Baryt, Blei, Kupfer etc. in Alkohol Niederschläge, welche Verbindungen der Oxyde dieser Metallsalze mit der terpenthinphosphorigen Säure sind, aber nicht mehr ganz unverändert.

In alkalischer Lösung ist die terpenthinphosphorige Säure unverändert destillirbar, daher ist das Destillat opalisirend, opodeldocartig riechend, und zeigt dieselben Reactionen wie die Säure vorher.

Die terpenthinphosphorige Säure wirkt stark reducirend, daher schwärzt ihre Lösung in Alkohol eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und scheidet aus einer Lösung von Quecksilberchlorid rasch Quecksilberchlorür ab.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf die Terpenthinphosphorige Säure stürmisch oxydirend ein, unter Entwicklung rother Dämpfe und mit Bildung von Phosphorsäure etc.

Endlich möge noch angeführt werden, dass nach Köhler allemal 1 Gramm des sauerstoffhaltigen Terpenthinöls hinreicht, um 0,01 Gramm Phosphor unschädlich zu machen, und dass man das Terpenthinöl am zweckmässigsten in Gallertkapseln verschlucken lässt, dagegen nicht, wie von anderer Seite empfohlen, in Gestalt eines Emulsion mit Vitellum Ovi darreicht.

*Verfälschung des Terpenthinöls.* Eine solche mit sogenanntem *schwedischen Terpenthinöl* (einem Oel aus den Producten der trocknen Destillation von Holz) ist in Apotheken von Falun (Schweden) dadurch bemerkt worden, dass ein Patient, welcher sich beim Einathmen von terpenthinölbaltigen Wasserdämpfen wohl befand, von einer neuen Portion Terpenthinöl unangenehme Zufälle bekam. Bei einer Beurtheilung zeigte dieses Oel, welches von einem Handlungshause in Stockholm bezogen worden war, einen widrigen brenzlichen Geruch und wurde es daher für ein Gemisch von französischem (also echtem) Terpenthinöl mit schwedischem erklärt. Da aber der Geruch zu subjectiv ist und allein die Verfälschung nicht sicher festzustellen vermag, so suchte Sandström (Hygiea. Medicinsk och pharmaceutisk Manadsskrift. XXXIV, Nr. 8 p. 148) eine entscheidende Prüfung zu ermitteln. Specif. Gewicht und Siedepunkt fand er dazu ungeeignet, dagegen in der rohen Salpetersäure des Handels ein völlig befriedigendes Reactionsmittel, um sowohl beide Oele für sich zu unterscheiden als auch Gemische davon nachzuweisen:

Bringt man nämlich ein wenig dieser Säure in eine Proberröhre und vorsichtig darüber eine Schicht des zu prüfenden Oels, so entsteht bei dem *schwedischen* Oel an der Berührungsfläche sogleich eine *braune* Färbung, auch dann, wenn es mit der 4fachen Gewichtsmenge von dem französischen Oel vermischt ist, während

bei dem *französischen* oder *amerikanischen* Terpenthinöl sogleich *keine* und erst nach einer Weile eine *hellgelbe* Färbung erscheint, wenn man es in gleicher Weise mit der rohen Salpetersäure über einander schichtet.

Rührt man ferner 2 Volum der rohen Salpetersäure mit 1 Volum von dem *schwedischen* Oel durcheinander, so färbt sich die Säure sofort *bräunlich*, dann allmählig dunkler und nach einigen Stunden fast schwarz; beide Flüssigkeiten haben sich dann mit einander vermischt zu einem fast *schwarzen* Liquidum. Behandelt man das *französische* oder *amerikanische* Terpenthinöl in gleicher Weise, so färbt sich die Säure anfangs nur *hellgelb* und nach 2 Stunden *rothgelb*; das Terpenthinöl hat sich dann nicht mit der Säure vermischt und schwimmt *hellgelb* gefärbt über der Säure.

Hamburg (am angef. O. p. 150) bestätigt die Brauchbarkeit dieser Prüfung, nur hat derselbe einmal beim Behandeln von 1 Volum des schwedischen Oels mit 2 Volumen der rohen Salpetersäure die Bildung eines sich abscheidenden schwarzbraunen theerartigen Körpers beobachtet, ohne dass sich die beiden Flüssigkeiten beim Durchrühren vermischen liessen, was er aber davon ableitet, dass das angewandte Oel vielleicht alt und sehr verharzt gewesen seyn könnte. — Sandström wandte ein schwedisches Terpenthinöl an, welches fast farblos und nur unbedeutend verharzt war.

#### b. Olea empyreumatica. Brenzliche Oele.

**Kreosotum.** In dem Glycerin hat Thos. Morson (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 921) anscheinend ein einfaches Mittel entdeckt, um zu erfahren, ob das wahre *Kreosot* aus Buchentheer durch Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) ganz substituiert oder damit nur partiell verfälscht worden ist. Das wahre Kreosot löst sich nämlich gar nicht oder nur unbemerkt in dem Glycerin, während der Phenyl-Alkohol sich nach allen Verhältnissen mit dem Glycerin vermischt; eine gewisse Menge von dem Phenyl-Alkohol macht aber auch echtes Kreosot in den Glycerin löslich, und stellt man daher die Prüfung so an, dass man das zu prüfende Kreosot mit seinem gleichem Volum Glycerin kräftig durcheinander schüttelt: bildet es dann damit eine klare Mischung, so ist das Präparat entweder reiner Phenyl-Alkohol oder es enthält diesen in grösserer Menge beigemischt.

Diese sehr einfache Prüfung scheint jedoch erst noch weiter verfolgt und sicher gestellt werden zu müssen. So theilt Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. II, 334) mit, dass eine ganze Reihe von Kreosotproben des amerikanischen Handels und darunter auch eine von Merck aus Darmstadt bezogene Probe mit einer gleichen Gewichtsmenge von Glycerin eine durchsichtige und gleichförmige Mischung geliefert habe, woraus man folgern müsse, dass entweder alle diese Proben mit mehr oder weniger Carbolsäure vermischt worden seyen, oder dass der Prüfung von Mor-



son eine Täuschung zu Grunde liege oder, als am wahrscheinlichsten, dass verschiedene Kreosotarten existirten, welche ein ungleiches Verhalten gegen Glycerin besäßen, worüber nur die Prüfung eines unzweifelhaft echten Kreosots entscheiden könne.

Eben so hat auch Sander (Pharmac. Journ. and Transaction 3. Ser. III, 379) unter vielen Kreosotproben des amerikanischen Handels nur eine angetroffen, welche im Glycerin unlöslich war und sich hiernach als echt ergab.

Ein ähnliches Resultat hat ferner Flückiger (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 1008) erhalten. Ein Kreosot, welches die von der Carbonsäure S. 442 angeführten unterscheidenden Reactionen völlig bestand, liess sich mit einem ganz oder nahezu wasserfreiem Glycerin in jedem Verhältnisse völlig klar vermischen, gleichwie dieses auch mit der Carbonsäure der Fall war; wurde dann aber beiden Mischungen etwas Wasser zugefügt, so blieb die von der Carbonsäure klar, während die von dem Kreosot trübe wurde und Kreosot ausschied, woraus er folgert, dass Morson ein etwas verdünntes Glycerin zu seinen Versuchen angewandt zu haben scheine. Hiergegen vertheidigte sich wiederum Morson (am angef. O. III, 232) mit dem Bemerkten, dass ihm ein „wasserfreies“ Glycerin unbekannt wäre, und dass das von ihm angewandte Glycerin von Price bezogen sey und schwerlich für ein verdünntes Glycerin erklärt werden könne. Ein von ihm selbst aus Holztheer bereitetes Kreosot fand er in diesem Glycerin unlöslich, die Carbonsäure dagegen nach allen Verhältnissen damit klar mischbar, selbst nach Verdünnung des Glycerins mit etwas Wasser. Morson hat ferner mehrere Kreosotproben aus deutschen Quellen und auch eine völlig farblose Probe aus einer ausgezeichneten Pariser Quelle mit dem Glycerin von Price geprüft und sie alle darin auflöslich gefunden, aber er erklärt diese Löslichkeit aus einem Gehalt an Carbonsäure, weil dieselbe, wie schon oben angeführt, entsprechend der Menge ihrer Beimischung das Kreosot im Glycerin auflöslich macht, und weil alle darin sich lösenden Proben beim Aufbewahren die schön rosarothte Farbe annehmen, welche bekanntlich auch ganz farblose Carbonsäure als sehr charakteristisch für sie allmähig bekommt, während reines und wahres Kreosot beim Aufbewahren nur bräunlich bis braun werden kann.

In einer späteren Notiz (am angef. O. p. 379) fügt Morson hinzu, dass ihm unter den zahlreichen Kreosotproben des englischen Handels nur *eine* von Trommsdorff herrührende vorgekommen sey, welche seine Glycerin-Probe bestanden habe, alle übrigen sich aber in Glycerin gelöst hätten und entweder nur Carbonsäure oder reichlich mit Carbonsäure verfälschtes Kreosot gewesen wären.

Zu einem solchen Resultat endlich ist auch Williams (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 231) bei vergleichenden Prüfungen des *Guajacols* mit sogenannten *englischen* und *deutschen Kreosotproben* und mit *reiner Carbonsäure* gekommen.

Das Kreosot ist bekanntlich (Jahresber. für 1868 S. 390) ein Gemisch von *Guajacol* =  $C^{14}H^{16}O^4$  und von *Kreosol* (Guajacyliger Säure) =  $C^{16}H^{20}O^4$  in sehr wechselnden Verhältnissen, und hat man darin früher das erstere und in neuester Zeit das letztere sehr vorwaltend gefunden, so wie das Kreosol auch in dem englischen Kreosot vorherrschend zu seyn scheint.

Das Guajacol stellte Williams zu diesem Endzweck selbst aus Guajacharz dar und zwar nach dem von Hlasiwetz (Jahresber. für 1858 S. 195) angegebenen Verfahren, um mit diesem Körper als angenommener Hauptbestandtheil genauer bekannt zu werden, und um mit den Verhältnissen desselben die der Carbonsäure und der Kreosotproben des Handels genau und sicher vergleichen zu können.

Das erzielte Guajacol war ein farbloses öliges Liquidum, specifisch schwerer als Wasser, besass den charakteristischen Geruch des Kreosots, der sich keineswegs so unangenehm wie der der käuflichen Kreosotproben zeigte. Es besass ferner den Geschmack und im Allgemeinen die physikalischen Eigenschaften des Kreosots, löste sich in Eisessig auf, begann bei  $+200^\circ$  zu sieden und nach raschem Steigen des Siedepunkts destillirten bei  $+210^\circ$  etwa  $\frac{4}{5}$  davon ab, das restirende  $\frac{1}{5}$  darauf bei  $+215^\circ$ . — Das Vergleichungsobject war also kein reines Guajacol, sondern ein Gemisch von etwa  $\frac{4}{5}$  Kreosol und nur  $\frac{1}{5}$  wahren Guajacol (repräsentirt also ein Kreosot, wie es v. Gorup-Besanez im Jahresbericht für 1868 S. 390 characterisirt wurde), worauf hier auch weniger ankommen würde, weil Williams dieses Gemisch *im reinen Glycerin unlöslich* fand, gleichwie Morson vom Kreosot angibt. —

Als *englisches Kreosot* verglich Williams damit das Kreosot, welches Morson & Son im Grossen aus dem Theer fabricirt, den er dazu aus Stockholm bezieht und der wahrscheinlich vom Fichtenholz gewonnen wird. Dieses Kreosot begann schon bei  $+100^\circ$  zu sieden, der Siedepunkt stieg aber rasch auf  $+213^\circ$ , wobei etwa 6 Procent davon abdestillirten, dann auf  $+216^\circ$ , wobei etwa 34 Procent davon übergingen, nun auf  $+222^\circ$ , wobei nochmals 34 Procent überdestillirten, worauf bei  $+231^\circ$  noch 16 Procent folgten und der Rest zum Destilliren eine noch höhere Temperatur erforderte. Dieses englische Kreosot fand Williams ebenfalls im reinen *Glycerin unauf löslich*. — Waren die Bestandtheile nun wirklich Guajacol und Kreosol, so muss in diesem Kreosot das erstere vorwalten und ausserdem mit beiden wenigstens noch ein dritter höher siedender Körper vermischt seyn.

Als *deutsches Kreosot* verwandte Williams eine Kreosotprobe des englischen Handels, welche aus Deutschland bezogen und aus Buchentheer bereitet worden seyn sollte. Diese Probe begann bei  $+200^\circ$  zu sieden und erhöhte sich dann der Siedepunkt allmählig bis zu  $+220^\circ$ ; bis zu  $+203^\circ$  destillirten 40 Proc. davon ab, darauf bis zu  $+210^\circ$  wieder 34 Proc. und bis zu  $+220^\circ$  nochmals 16 Procent. — Hiernach enthielt die Probe wenig von einem höher siedenden Körper, und relativ mehr Guajacol als Kreosol. —

Dieses Kreosot wurde von Williams in *Glycerin völlig auflöslich* befunden.

Die angewandte *Carbolsäure* endlich hatte einen constanten Siedepunkt von  $+180^{\circ}$  und zeigte sich nach allen Verhältnissen in reinem Glycerin *auf löslich*.

Als Williams nun sowohl das von ihm dargestellte Guajacol als auch das englische Kreosot mit 50 Proc. jener Carbolsäure vermischt hatte, fand er sie beide in einer gleichen Gewichtsmenge von reinem Glycerin völlig auflöslich, was also mit den Angaben von Morson übereinstimmt. (Hier haben wir es zu bedauern, dass Williams es unterliess zu versuchen, ob jene beiden offenbar als wahres Kreosot anzusprechenden Körper nicht auch durch weniger Procente von der Carbolsäure in Glycerin löslich werden, und ob nicht den wenigeren Procenten entsprechend andere Mengen von dem Glycerin zur Lösung erforderlich sind. Denn bekanntlich ist Carbolsäure auch im Holztheer enthalten, so dass sie, wenn sie bei der Bereitung des wahren Kreosots daraus nicht gehörig entfernt wird, im letzteren zu einigen Procenten vorkommen kann, ohne gerade als ein verfälschender Zusatz angesehen werden zu können.) Dagegen hielt es Williams für wichtig ein Verfahren zu ermitteln, wie man die Carbolsäure in dem Kreosot erkennen und sicher constatiren kann, aber ohne dafür eine sichere Methode aufzufinden:

a. Das von Flückiger (S. 442 dieses Berichts) aus den Reactionen für Kreosot und für Carbolsäure gefolgerte Verfahren dazu fand er unbrauchbar, weil die blaue von der Carbolsäure bedingte Farbe durch die von dem Kreosot resultirende braune Färbung so völlig maskirt wird, dass man sie nicht erkennen kann, selbst wenn man die Menge der zugesetzten Carbolsäure auf 100 Proc. erhöht.

b. Dann hatte Williams in den „Chem. News“ gelesen, dass *Bromwasser* in einer wässrigen Lösung von Carbolsäure einen farblosen ölartigen Körper (vergl. Jahresber. für 1871 S. 381), aus einer Lösung des Kreosots oder Guajacols dagegen ein braunes Liquidum abscheide. Bei den reinen isolirten Körpern fand er diese Reaction wohl richtig, aber aus Gemisohen derselben bekam er stets eine braune Ausscheidung.

c. Dann versuchte Williams das Verhalten mit Salpetersäure, welche bekanntlich mit der Carbolsäure die Pikrinsalpetersäure (Jahresber. für 1871 S. 379), mit dem Kreosot und Guajacol nur Oxalsäure hervorbringen soll. Mit der Carbolsäure bekam er allerdings eine schön gelbe Krystallmasse von reiner Pikrinsalpetersäure, aber bei dem Kreosot und Guajacol war die Wirkung der Salpetersäure so heftig, dass er dasselbe zur Mässigung in der doppelfen Menge von Eisessig lösen musste, und er bekam dann beim Verdunsten eine braune zähe harzige Masse, in welcher er Oxalsäure nicht nachzuweisen vermochte, wohl aber Pikrinsalpetersäure oder eine damit isomerische Verbindung, die er nicht weiter untersuchte.

d. Ein Versuch, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure aus dem Kreosot oder Guajacol eine der Sulfocarbonsäure (Jahresber. für 1870 S. 301) analoge und von dieser abcheidbare Säure hervorzubringen, ergab eine nur so wenig davon abweichende Säure, dass an eine einfache und sichere Scheidung nicht zu denken war.

e. Nun wandte Williams endlich noch Ammoniakliquor an, worin Carbonsäure sich bekanntlich leicht löst und damit eine Lösung gibt, die sich an der Luft allmählig blau färbt. Dies fand er bei seiner Carbonsäure bestätigt. Dagegen löste sich das Guajacol so wie das englische und deutsche Kreosot in 6 Theilen Ammoniakliquor nur theilweise auf, von dem Guajacol und dem englischen Kreosot blieben dabei etwa  $\frac{3}{4}$  und von dem deutschen etwa die Hälfte ungelöst. Aus der Ammoniaklösung von dem englischen und deutschen Kreosot wurde der aufgelöste Theil durch Säure ausgefällt und mit dem dazu gehörigen ungelösten Theil vergleichend geprüft:

Der von dem *englischen* Kreosot durch das Ammoniak *aufgelöst* gewesene Theil roch dem Guajacol ähnlich und angenehmer, wie das ursprüngliche Kreosot; er begann bei  $+110^{\circ}$  zu siedend und destillirte bis zu  $+220^{\circ}$  ganz über. Der dazu gehörige von dem Ammoniak nicht gelöste Theil roch weniger angenehm und schien mehr von fremden Stoffen des ursprünglichen Kreosots zu enthalten. Der Siedepunkt war nur wenig niedriger als bei dem aufgelösten Theil. Beide Theile waren in Glycerin unlöslich.

Der von dem *deutschen* Kreosot nicht aufgelöste Theil zeigte noch denselben Siedepunkt, wie das ursprüngliche Kreosot, war nun aber in *Glycerin unlöslich*. Der von dem Ammoniak aufgelöst gewesene Theil roch gut und dem Guajacol ähnlich, besass ziemlich genau den Siedepunkt des ursprünglichen Kreosots, war aber in *Glycerin auflöslich*, und Carbonsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Als Williams schliesslich das englische und deutsche Kreosot in starker Natronlauge löste und beide Lösungen mit Wasser verdünnte, blieb die von dem deutschen Kreosot völlig klar, während die von dem englischen Kreosot milchig trübe wurde und bei der Destillation ein auf Wasser schwimmendes Oel übergehen liess.

Hieraus folgert Williams 1) dass auch durch seine Versuche noch mehrere Lücken in unserer Kenntniss von dem Kreosot geblieben seyen; 2) dass das englische Kreosot als ein echtes Product aus Holztheer angesehen werden könne, aber auch kein homogener Körper, sondern aus mehreren wahrscheinlich homologen Substanzen gemengt sey, 3) dass aus Buchentheer ein Kreosot resultire, welches von dem aus Fichtenholz und aus Guajacharz gewisse Verschiedenheiten darbiete, 4) dass das deutsche Kreosot sich mehr dem Guajacol als dem englischen Kreosot nähere, und in mehreren Beziehungen ein reineres Fabrikat sey, wie das englische, und dass die Löslichkeit des deutschen Kreosots in Glycer-

rin wahrscheinlich von einem Gehalt an Carbolsäure herrühre, wenn es ihm auch noch nicht habe glücken wollen, die Gegenwart derselben darin sicher nachzuweisen.

Morson (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 379) glaubt nach seinen und Williams Erfahrungen annehmen zu dürfen, dass man ein richtiges Kreosot am sichersten wohl aus den Producten der trocknen Destillation von gewissen Harzen und namentlich von Guajacharz werde isoliren können.

*Xylolum* (Xylol, Xylen) =  $C^{16}H^{20}$  (?). Dieser schon 1850 von Cahours (Ann. der Chem. und Pharmac. LXXIV, 168 und LXXVII, 286) in rohen Holzgeist entdeckte, dann von Völkel (das. LXXXVI, 88) in Holztheer und von Church (Journ. für pract. Chem. LXVII, 43) auch in Steinkohlentheer nachgewiesene Kohlenwasserstoff scheint nach den Erfahrungen von Zuelzer (Berlin. Klin. Wochenschrift 1871 Nro. 51) ein beachtenswerthes Mittel gegen Pocken zu seyn, und wird auch bereits in der vormals Schering'schen chemischen Fabrik auf Actien in Berlin (Archiv der Pharmacie CXCIX, 120) zu diesem Endzweck dargestellt und offerirt. Die Gewinnung etc. dieses Körpers ist nun zwar ausführlich in den Abhandlungen obiger Chemiker und mehr oder weniger speciell auch in den seit der Zeit erschienenen Lehrbüchern der Chemie zu lesen, inzwischen glaube ich die Bereitungsweise und Eigenschaften desselben doch auch hier kurz vorlegen zu sollen, um neuere seine chemische Natur betreffende Angaben von Fittig (Annal. der Chemie und Pharmacie CXXXVI, 303; CXLVII, 15; CXLVIII, 1 und CLIII, 265) daran zu schliessen.

Aus dem rohen *Holzgeist* wird das Xylol erhalten, wenn man denselben mit Wasser verdünnt, dass sich dabei abscheidende und dann oben auf ansammelnde gelbliche Oel abnimmt, mit Vitriolöl schüttelt, eine dadurch sich erzeugende braune zähe Masse entfernt, das nun dünnflüssige klare Liquidum schüttelnd mit verdünnter Kalilauge wäscht, dann mit Chlorcalcium entwässert und mit wasserfreier Phosphorsäure fractionirend rectificirt; zunächst destillirt davon Toluol etc. ab, und was dann von  $+128$  bis  $130^{\circ}$  folgt, ist das verlangte Xylol, mit Zurücklassung von Cumol etc.

Aus dem *Holztheer* erhält man dasselbe, wenn man ihn destillirt, dabei auffängt, was auf Wasser schwimmt, dieses leichte Oel rectificirt, dabei wiederum nur auffängt, was zwischen  $+100$  und  $150^{\circ}$  übergeht, diesen Theil mit Vitriolöl schüttelt, bis er sich nicht mehr dadurch verändert und auffallend vermindert (welches letztere überhaupt reichlich stattfindet), dann mit Wasser destillirt, durch Chlorcalcium entwässert und fractionirend rectificirt, wobei von  $+110$  bis  $+130^{\circ}$  Toluol übergeht und dann bis zu  $+150^{\circ}$  das verlangte Xylol folgt.

Aus den Beobachtungen von Völkel scheint zu folgen, dass man zur Erzielung einer möglichst belohnenden Ausbeute einen rohen Holzgeist und Theer aus Holz von Abietineen wählen muss, aber nicht aus Buchenholz.

Aus dem *Steinkohlentheer* wird das Xylol in ähnlicher Weise erhalten. Der Theer wird destillirt, das zuerst abdestillirende auf Wasser schwimmende Oel rectificirt und der davon bei etwa  $+128^{\circ}$  übergehende Theil nach einander mit Kalihydrat, Vitriolöl, wässriger Chromsäure, kaustischem Baryt und Natrium behandelt.

Das Xylol ist völlig farblos, dünnflüssig, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, entzündlich und mit russender Flamme verbrennbar. Es riecht dem Benzin ähnlich, schmeckt brennend, hat 0,86 spec. Gewicht, siedet nach Cahours bei  $+128$  bis  $130^{\circ}$ , nach Church bei  $+126^{\circ}$ , und nach Eittig (früher) bei  $+139^{\circ}$ . Diese so verschiedenen gefundenen Siedepunkte erklären sich leicht aus den Resultaten, zu welchen Fittig bei seiner neuesten Erforschung des Xylols gekommen ist.

Während Fittig nämlich das nach obigen Vorschriften Gewonnene Xylol früher als einen selbstständigen Körper und zwar als ein Bimethyl-Benzol =  $C^{12}H^8 + 2C^2H^6$  betrachtete, hat er in der letzten Arbeit darüber nachgewiesen, dass es ein variirendes Gemisch von zwei isomerischen Bimethylbenzolen derselben Formel ist, wovon er das eine *Methyltoluol* und *Paraxylol* nennt und als aus Toluol =  $C^{14}H^{16}$  (rationell =  $C^{12}H^{10} + C^2H^6$ ) durch Auswechselung von  $H^2$  gegen  $C^2H^6$  entstanden annimmt, das andere dagegen mit *Isoxylol* und *Metaxylol* bezeichnet, und als aus *Mesitylen* =  $C^{18}H^{24}$  (rationell =  $C^{12}H^6 + 2C^2H^6$ ) durch Austritt von  $2C^2H^6$  erzeugt ansieht. Er hat diese beiden Gemengtheile nicht unverändert daraus isolirt, um dann ihren Siedepunkt und andere Eigenschaften davon zu studiren, sondern ihre Gegenwart nur durch die aus dem Xylol der Fabriken durch Oxydation mit Chromsäure gleichzeitig auftretenden beiden Säuren *Terephtalsäure* und *Isophtalsäure* gefolgert, die erstere als ein Derivat von dem Methyltoluol und die andere als ein solches von dem Isoxylol. Aus allen untersuchten Xylolproben bekam er immer vorherrschend die Isophtalsäure, in Folge dessen in dem käuflichen Xylol stets auch das Isoxylol vorwaltend seyn muss.

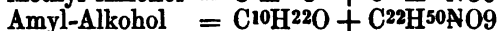
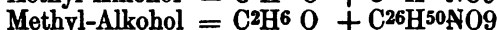
Hiernach scheinen wir nun auch wohl zu der Annahme berechtigt zu seyn, dass beide Xylolformen einen verschiedenen Siedepunkt besitzen und in dem nach bis jetzt erst bekannten Vorschriften dargestellten Xylol den relativen Gewichtsverhältnissen nach sehr variiren werden, wodurch sich die von Cahours etc. gefundenen grossen Differenzen im Siedepunkte desselben gut erklären würden. Dieser Umstand hat aber auch noch eine besondere Bedeutung für die Anwendung des Xylols als Heilmittel, in so fern Dr. Zuelzer erkannt haben will, das Benzol, Toluol und die übrigen analogen Kohlenwasserstoffe der Theerarten die von ihm beobachtete Wirkung des Xylols nicht besitzen und diese Wirkung vielleicht auch wohl einer der beiden Xylolformen mangeln könnte, so dass wir entweder nur allein die wirksame Form oder dieselbe mit nur so viel von der unwirksamen Form gemengt dispensiren dürften, wie die Probe davon enthielt, welche Zuelzer zu seinen Versuchen diente. Eine Trennung der beiden

Xylolformen dürfte vielleicht durch fractionirte Rectificationen zu erreichen seyn, das Mittel aber sehr kostbar und den Zweck dadurch sehr weitläufig machen, dass dann erst noch ermittelt werden müsste, welche von den beiden getrennten Formen eigentlich die Wirkung besitzt. Die Feststellung einer den Beobachtungen von Zuelzer entsprechenden Mischung von beiden Xylolformen ist aber auch noch nicht möglich, weil derselbe nicht angegeben hat, bei welchem Temperaturgrade das von ihm angewandte Xylol zu *sieden begann*. Dieser Temperaturgrad wird sicher bei verschiedenen Mischungen ein sehr ungleicher und dann immer weiter steigender seyn, so das er nur als massgebend betrachtet werden kann, wenn man ihn beim Beginn des Siedens beobachtet und fordert.

Schliesslich möge noch bemerkt werden, dass das Xylol als Tropfen mit Wein oder Wasser zu nehmen verordnet wird, am besten aber in Leimkapseln eingeschlossen, welche die genannte Actien-Fabrik mit 3, 5, 8 und 12 Tropfen gefüllt anfertigen lässt und offerirt.

*Paraffinum*. Durch ein 60stündiges Behandeln des *Paraffins* mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure bei  $+90^{\circ}$  hat Champion (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 98) eine neue stickstoffhaltige Säure erhalten und

*Paraffinsäure* genannt. Dieselbe ist nach der Formel  $C^{26}H^{52}NO^{10}$  zusammengesetzt und sie scheidet sich bei der erwähnten Behandlung in Gestalt eines öligen Liquidums ab, welches durch Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium die neue Säure rein liefert. Sie hat 1,14 bis 1,15 spec. Gewicht, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether und den gewöhnlichen Alkoholen; die Lösung in denselben reagirt sauer und erzeugt damit unter Beihülfe von eingeleitetem Salzsäuregas mit Ausscheidung von 1 Atom Wasser aus denselben die entsprechenden Säure-Aether, nämlich von



Unter dem Einfluss des Sonnenlichts absorbiert das Paraffin auch *Chlorgas* und es erzeugt sich dabei unter Entwicklung von Salzsäuregas ein weisser und im Ansehen dem Paraffin selbst sehr ähnlicher Körper, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden zu seyn scheint. Durch einen weiter fortgesetzten Einfluss des Chlorgases hat Champion daraus wiederum eine Reihe von flüssigen und farblosen weiteren Substitutionsproducten dargestellt, dieselben aber noch nicht genauer auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Für das Paraffin und andere Präparate aus dem rohen amerikanischen Erdöl werden im „The Pharmacist and chemical Record. Chicago V, 207) die folgenden specifischen Gewichte und Siedepunkte angegeben;



	Spec. Gew.	Siedepunkt
Rhigolene	0,625	+ 65° F.
Gasolene	0,665	+ 120° „
C. Naphta	0,706	+ 180° „
B. Naphta	0,724	+ 220° „
A. Naphta	0,742	+ 300° „
Kerosene Oil	0,804	+ 350° „
Mineral Sperm Oil	0,846	+ 425° „
Neutral Lumbricating Oil	0,883	+ 575° „
Paraffine	0,848	

*Oleum Lithranthraxis.* Im *Steinkohlentheer* haben Graebe und Glaser (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 12) wiederum einen neuen Bestandtheil entdeckt und denselben

*Carbazol* genannt, weil er Stickstoff enthält und nach der Formel  $C^{24}H^{18}N$  zusammengesetzt ist. Dasselbe begleitet den Anthracen (Jahresber. für 1869 S. 386) bei seiner Isolirung aus dem Theer, und bekamen sie ihn bei der Reinigung desselben nach einem Verfahren, welches später mitgetheilt werden soll. Ungeachtet des Gehalts an Stickstoff ist dieser neue Körper doch keine organische Base, sondern er besitzt merkwürdigerweise vielmehr den Character eines Kohlenwasserstoffs, und eine sehr erhebliche Stabilität.

Im Ansehen hat das Carbazol die grösste Aehnlichkeit mit dem Anthracen. Sowohl durch Sublimation als auch durch KrySTALLISATION aus seinen Lösungsmitteln wird es in schönen weissen Blättchen und Tafeln erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, auch nur wenig in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, aber reichlicher beim Erhitzen damit. Es schmilzt bei +238°, siedet und sublimirt bei +338° unzersetzt, auch erfährt es keine Veränderung, wenn man es dampfförmig durch eine glühende Röhre strömen lässt, oder wenn man es über glühenden Zinkstaub und Natron-Kalk destillirt. Es zersetzt sich ferner nicht, wenn man es mit Kalihydrat zusammenschmilzt, oder wenn es mit einer Lösung desselben in Alkohol auf +200° erhitzt wird. Salpetersäure färbt dasselbe grün und dann beim Erwärmen gelb; rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein, und in beiden Fällen erzeugen sich sogenannte Nitroverbindungen. Englische Schwefelsäure löst das Carbazol mit gelblicher und rauchende Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe auf, und Wasser scheidet es unverändert wieder daraus ab. Concentrirte Salzsäure färbt es bei +250° oberflächlich blau, lässt es aber sonst unverändert.

Mit Pikrinsalpetersäure geht das Carbazol eine eigenthümliche und interessante Verbindung ein, wenn man gleiche Gewichtstheile derselben in hochsiedenden Theerölen heiss auflöst und die Lösung dann erkalten lässt, wobei sich die Verbindung in schönen rothen Nadeln abscheidet, welche nach der Formel  $C^{24}H^{18}N + C^{12}H^4N^3O^{12} + HO$  zusammen gesetzt sind, sich in kaltem Benzol wenig, reichlicher in heissem Benzol und Aether lösen, aber

durch Wasser, Alkohol und Ammoniakliquor mit Abscheidung von Carbazol zersetzt werden.

Jodwasserstoffsäure von 127 Siedepunkt (Jahresber. für 1870 S. 274) verändert Carbazol unter  $+200^{\circ}$  nicht, aber darüber zu schmierigen und verkohlten Producten. Erhitzt man dagegen ein Gemisch von 3 Theilen Carbazol mit 1 Theil amorphem Phosphor und 12 Theilen Jodwasserstoffsäure von genannter Stärke in einer Röhre einige Stunden lang auf  $+200$  bis  $230^{\circ}$ , so hat sich ausser einigen Nebenproducten das jodwasserstoffsäure Salz einer neuen organischen Base erzeugt, welche

*Carbazolin* genannt und nach der Formel  $C^{24}H^{30}N$  zusammengesetzt gefunden worden ist. Sie ist also aus dem Carbazol ganz einfach durch Incorporirung von 12 Atomen Wasserstoff entstanden.

Man erhält diese Base aus dem Erhitzungsproduct durch Auflösen desselben in warmem Wasser, Abfiltriren ungelöst bleibender anderer Producte und Versetzen des Filtrats mit Ammoniak oder Natronlauge, wodurch sie sich in feinen weissen Nadeln abscheidet.

Das Carbazolin löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, und kann aus dem ersteren beim Verdunsten in grossen weissen Nadeln krystallisirt erhalten werden, welche bei  $+96^{\circ}$  schmelzen, bei  $+286^{\circ}$  unverändert destilliren und sich dabei wieder zu Nadeln condensiren. Das Carbazolin verflüchtigt sich auch schon mit Wasserdämpfen, und bildet mit Säuren ausserordentlich leicht lösliche Salze. Das *salzsaure Carbazolin*  $= C^{24}H^{30}N + HCl$  scheidet sich, wenn man trocknes Salzsäuregas in eine Lösung von Carbazolin in Aether einleitet, als ein öartiges Liquidum aus, welches sich dann nach einigen Tagen vollständig in harte und farblose Tafeln verwandelt, die an der Luft nicht zerfliessen, aber von Wasser und Alkohol sehr leicht aufgelöst werden.

Das in Säuren aufgelöste Carbazolin wird leicht oxydirt und daher geben solche Lösungen mit Platinchlorid, Eisenchlorid, übermangansaurem Kali und Kaliumbichromat schon in der Kälte braune amorphe Niederschläge. — Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht färbt das Carbazolin schon bei gewöhnlicher Temperatur roth und verwandelt es nachher vollständig in eine harzige Masse. — Dagegen zeigt es sich gegen Alkalien so beständig, dass man es ohne Veränderung mit Kalihydrat schmelzen und über glühenden Natronkalk destilliren kann.

Braun & Greiff (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 276) haben gefunden, dass sich das Carbazol auch aus Anilin  $= C^{12}H^{14}N$  erzeugt, wenn man dasselbe mit Kalk destillirt, aber erst in so hoher Temperatur, dass es erst entsteht und sublimirt, wenn der Kalk anfängt trocken zu werden und dann eine stärkere Erhitzung erfährt. Die Erzeugung scheint einfach aus 2 Atomen Anilin unter Austritt von Ammoniak und Wasserstoff zu erfolgen.

## D. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

### I. *Aceta medicata.* Medicinische Essige.

*Acetum aromaticum.* Bei einem genaueren Studium der gegenwärtig in Europa geltenden Pharmacopoeen ist Th. Husemann (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVIII, 193—201) zu der Ansicht gekommen, dass selbst schon die Berücksichtigung des vorhandenen literarischen Materials die Commission für die Bearbeitung der neuen Pharmacopoea germanica zu einer anderen Vorschrift für den *aromatischen Essig*, als zu der von ihr darin aufgenommenen, hätte gelangen lassen sollen, und dass eine wirkliche exacte Prüfung noch mehr vor der Aufstellung derselben hätte warnen können.

Bekanntlich war dieses Präparat ursprünglich ein Auszug vieler aromatischer Vegetabilien mit Essig, der nicht lange klar und unverändert aufbewahrt werden konnte, in Folge dessen fast jede neue Pharmacopoe mannichfache Abänderungen in der Bereitung vornahm, theils dass man die Anzahl und Art der Vegetabilien dazu veränderte, theils dass man Alkohol zusetzen liess etc. etc., womit es in einigen neueren Pharmacopoeen selbst dahin gekommen ist, dass man nur ätherische Oele in Alkohol und Essig aufzulösen vorschreibt, welche Lösungen sich bei gutem Verschluss nicht erheblich zersetzen können. Husemann führt nun die Vorschriften zu diesem Präparat aus 16 der jetzt in Europa gültigen Pharmacopoeen vor, und er findet die der neuen Pharmacopoea germanica aus dem Grunde unseren Erfahrungen widersprechend, dass sie ätherische Oele in Tinctura Caryophyllorum, Tinctura Cinnamomi, Tinctura aromatica und Acetum concentratum aufzulösen verlange, weil durch die Tincturen verschiedene Körper (Gerbstoffe, Fermentstoffe) in das Präparat gelangten, welche sich mit unlöslichen Producten zersetzten, dasselbe also trübe machten und nach wiederholten Filtrationen immer wieder trübten. (Ref. ist der Ansicht, dass die gewiss erfolgende Zersetzung und Trübung bei gutem Verschluss und an einem kühlen Ort nur sehr langsam stattfindet, dass ferner das, was aus den drei Tincturen dabei zur Zersetzung und Abscheidung kommt, wohl keine wesentliche Bedeutung für das Präparat als Heilmittel haben dürfte, und dass, wenn man solche trübe machenden Ausscheidungen den Vorschriften zum Vorwurf machen wollte, *alle* galenischen Arzneimittel, welche Auszüge von Vegetabilien sind, selbst auch die Tincturen, aus den vorrätbig zu haltenden Arzneischatz verbannt werden müssten. Ausserdem gehört dieses Mittel zu den nicht gesetzlich vorrätbig zu haltenden und kam es auch sehr rasch hergestellt werden, so dass man wegen des seltenen Gebrauchs nur kleinere Mengen vorrätbig zu halten braucht und

diese, wenn sie sich getrübt haben sollten, beim Dispensiren leicht filtriren kann, wie solches bei dem nach früheren Vorschriften bereiteten Präparate immer und weit reichlicher vorkam.

Den diesem Präparate beigelegten medicinischen Werth erklärt Husemann für unentschieden, und lässt er daher auch die Zweckmässigkeit der gewählten Vorschrift dahin gestellt seyn, indem er nur noch die Meinung ausspricht, dass dasselbe wegen des von der Pharmacopoea germanica daneben aufgenommenen und „Acidum aceticum aromaticum“ genannten Mittels wohl als völlig überflüssig angesehen werden könne.

## 2. Aquae medicatae. Medicinische Wasser.

*Bereitung.* Da die neue deutsche Pharmacopoe eine lange Reihe von *destillirten Wassern* aufgenommen hat, so hat sich Kohlmann (Apotheker-Zeitung VII, 25) bestrebt, eine allgemein zugängliche Bereitungsweise für dieselben zu ermitteln, dieselbe zu erklären und zu empfehlen.

Wenn man, sagt er, z. B. zur Darstellung des Aqua Melissae 5 Pfund Wasser über 1 Pfund Folia Melissae abzieht, so geht zwar während einer gewissen Periode der Destillation eine reichlichere Menge flüchtiges Oel über, als in den übrigen Stadien, allein eine scharfe Trennung des ölreicheren und ölräreren Destillats lässt sich nicht ermöglichen, um so weniger, wenn man für ein auf derartige Weise etwa darzustellendes concentrirtes Wasser eine vielleicht 10fache Concentration beabsichtigt; das ätherische Oel bedarf aber einer längeren Einwirkung des Wasserdampfes, um vollständig aus den betreffenden Pflanzentheilen ausgetrieben zu werden.

Anders verhält es sich, wenn man ein Aqua Melissae simplex der Destillation unterwirft; in diesem Falle kann das ätherische Oel schon in der ersten Destillationsperiode gewonnen werden, weil hier der Wasserdampf nur noch eine einfache Arbeit, nämlich die Verflüchtigung des Oels, nicht aber auch noch dessen Trennung vom Vegetabil auszuführen hat. Auf diese Wahrnehmungen gründet sich nun die folgende Darstellungsmethode des Aqua Melissae concentrata:

Man übergiesse 2000 Theile getrockneter Melissenblätter mit 8000 Theilen gewöhnlichem Wasser, lasse 12 Stunden lang stehen, destillire davon 10000 Theile ab, vermische dieses Destillat mit 250 Theilen eines Alkohols von 0,835 spec. Gewicht, destillire von dieser Mischung wiederum 1000 Theile ab und filtrire. Man hat nun ein Aqua Melissae concentrata, wovon 1 Theil mit 9 Theilen destillirtem Wasser 10 Theile Aqua Melissae simplex gaben.

Auf gleiche Weise sind Aqua Tiliae concentrata, Aqua Chamomillae concentrata und Aqua Sambuci darzustellen, das letztere jedoch mit der Abänderung, dass man nicht auch 2000 sondern nur 1000 Theile Flores Sambuci anwendet (Hier kann man

fragen: warum nicht auch nur 1000 Theile Folia Melissae und Flores Chamomillae? Denn aus 2000 Theilen davon erhält man ja die einfachen Wasser dieser 3 Vegetabilien nach Kohlmann's Angabe doppelt so stark, wie die neue Pharmacopoe vorschreibt).

Kohlmann hält es nicht für rathsam, weniger Alkohol anzuwenden, wie er vorschreibt, da sonst die Haltbarkeit der Wasser vermindert werden würde, und weil ja der Alkohol die Aufgabe zu erfüllen habe, das ätherische Oel in Auflösung zu erhalten, was ihm um so schwieriger werde, je verdünnter er sey. Ausserdem betrage der Weingeist in den einfachen Wassern ja nur 2,5 Proc., welcher Gehalt wohl kaum nachtheilige Wirkungen ausüben dürfte.

Die Redaction der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 193“ hat Kohlmann's Vorschriften für die concentrirten destillirten Wasser aufgenommen und darin ohne Motivirung von Melissenblättern, Kamillenblumen und Lindenblumen nur 1000 und von Fliederblumen 3000 Theile zu 1000 Product aufgenommen, aber wahrscheinlich um damit den Anforderungen der neuen Pharmacopoea helvetica völlig gerecht zu werden. Im Uebrigen spricht sich die Redaction für das Vorräthighalten concentrirter Wasser günstig aus, hält es jedoch für zweckmässiger, dieselben nicht aus trocknen sondern aus frischen Vegetabilien darzustellen und von diesen 3 bis 4 Mal mehr anzuwenden, zumal ein auf diese Weise hergestelltes Aqua Tiliae einen feinen und kräftigen Geruch besitze und sich ausgezeichnet halte.

*Aqua florum Aurantii.* Für die Bereitung dieses Wassers scheint eine Dampfdestillation ganz ungeeignet zu seyn. Vuaflart (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 43) hat nämlich die Erfahrung gemacht, dass dasselbe, wenn es durch Dampfdestillation bereitet worden ist, anfangs wohl angenehm riecht, aber dann, namentlich in nicht ganz angefüllten Gläsern, allmähig den lieblichen Geruch verliert und selbst niedrig riechend wird, dass dagegen dieses nicht stattfindet, wenn man es mittelst einer gewöhnlichen Destillirblase darstellt. Vuaflart sucht sich diese Verschiedenheit mit der Annahme zu erklären, dass bei der Dampfdestillation die Orangenblüthen nicht vollständig von den Wasserdämpfen durchströmt und daher nicht alle die Bestandtheile aus denselben damit übergeführt würden, welche die Haltbarkeit des Wassers bedingen, dass aber dieses gehörig erfolge, wenn man die Destillation mit einer Blase ausführe, wobei er es aber als nöthig befunden hat, dass man 1) in der Blase ein Diaphragma einsetzt, 2) so viel Wasser auf die Orangenblüthen giesst, dass sie sich darin völlig vertheilen können, und 3) die Destillation rasch ausführt, damit die Blüthen darin nicht zu lange der Hitze ausgesetzt bleiben.

Vuaflart empfiehlt ferner das Wasser in der Menge zu bereiten, dass es nicht allein für 1 Jahr ausreicht, sondern dass man dasselbe erst dann in Gebrauch zu nehmen braucht, wenn es

den wohlbekannten Blasen-Geruch und Geschmack verloren hat, was bis zum Eintritt des ersten Frostwetters erfolgt.

Roucher (am angef. O. p. 55) bemerkt dazu, dass die Araber das Orangenblüthwasser ebenfalls mittelst einer Destillirblase sorgfältig bereiteten, das Wasser aber dann mehrere Male über neue Blüthen cohobirten, um dasselbe sehr stark und aromatisch zu erhalten, und dass sich dasselbe sehr gut conservire. — Beim

*Aqua Rosarum* hat Machet, wie derselbe Vuaflart mittheilte, dieselbe Erfahrung gemacht, so dass sich die Dampf-Destillation für dasselbe ebenfalls *nicht* empfiehlt.

### 3. Cerata. Cerate.

*Ceratum Cetacei album.* Zur Bereitung eines nur schwierig ranzig werdenden Wallrathcerats gibt Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 195) die folgende Vorschrift:

R. Olei Cacao,  
Paraffini depurati,  
Cetacei ana P. 15  
Adipis suilli P. 2 (hieme 3)

Leni calore liquatae in cistam e ferro laminato stannato infundantur et per diem unum seponantur, ut plane rigescat.

### 4. Chartae medicatae. Medicinische Papiere.

*Charta nitrata.* Für die Bereitung dieses gegen Asthma viel angewandten Papiers hat Hirschberg (Archiv der Pharmacie CXIX, 23) es weit zweckmässiger befunden, wenn man nicht weisses Fliesspapier (Jahresber. für 1864 S. 234), sondern das röthliche mit Wolle gemischte Löschpapier und salpetersaures Natron (anstatt des ein zu rasches Verglimmen bewirkenden salpetersauren Kali's) dazu verwendet.

Zu jedem Bogen des genannten Papiers löst man 2 Grammen salpetersaures Natron in so viel Wasser, dass derselbe mit dieser Lösung völlig gleichförmig getränkt werden kann, nachdem man ihn in 6 gleiche Theile zerschnitten hat. Nach dem Tränken müssen die Papierstücke im Schatten getrocknet werden weil, wenn man sie in künstlicher Wärme trocknet, das salpetersaure Natron sich an den Rändern der Papierstücke anhäuft und nach dem Anzünden von da aus eine mit Detonationen und Flammen begleitetes Verglimmen hervorruft.

Zum Gebrauch werden die Papierstücke mehrfach gefaltet, zu möglichst festen Luntten zusammengedreht und diesen durch Umschnüren mit salpetrisirten Baumwollfäden noch grössere Festigkeit gegeben. Für das Verbrennen stützt man die Luntten durch ein Gestell von dünnen Eisendraht, welches auf einer feuerfesten Unterlage aufgestellt worden, und athmet den aus der ver-

glimmenden Lunte sich entwickelnden Rauch in einem mindestens die Körperlänge des Patienten betragenden Abstände ein. Die Drahtstütze verhindert die bei einer soliden Unterlage der Lunte sonst stets erfolgende theilweise Condensation des Rauchs, wodurch derselbe übelriechender wird. Das Einathmen des Dampfs einer aus dem sechsten Theil eines Bogens von dem genannten Papier verfertigten Lunte reicht hin, um das Asthma wirksam zu coupiren, wenn anders dieses Mittel überhaupt angezeigt ist und beim Eintreten des Asthma's sofort angewendet wird. Gewöhnlich tritt bei dem Einathmen eine gelinde Narkose ein.

Während man früher annahm, dass sich bei dem Verglimmen der Lunte aus der Salpetersäure niedrigere Oxydationsstufen erzeugten und diese die Ursache der Wirkung seyen, glaubt Hirschberg, dieselbe erzeugten *Picolinbasen* (Pyrrolbasen) zuschreiben zu müssen, indem Vohl und Eulenburg nachgewiesen hätten, dass der Rauch von Stengeln des *Datura Stramonium*, den man bekanntlich auch gegen Asthma gebraucht, *Pyridinbasen* (Pyrrolbasen) enthalte. (Durch das von Hirschberg empfohlene *Wolle* enthaltende Papier würde dann noch wohl eine grössere Menge von Pyrrolbasen erzeugt werden und darin die von demselben erkannten Vorzüge begründet seyn.)

#### 5. Decocta. Decocte.

*Decoctum Salep.* Die gewöhnliche Bereitung dieses Decocts, bei der man das Saleppulver im Arzneiglase mit heissem Wasser übergiesst etc., findet Enders (Archiv der Pharmacie CCI, 57) zeitraubend und in so fern unvortheilhaft, dass dabei manches Glas zu Grunde geht. Er rath daher, das Pulver in eine Mensur zu schütten, das kochende Wasser darüber zu giessen, damit gehörig durch einander zu quirlen (mittelst eines eigends dazu gehaltenen Quirls), darauf erkalten zu lassen, nun noch einmal zu quirlen und dann anzuwenden.

Dagegen empfiehlt Hirschberg (am angef. O. S. 309) das Saleppulver zuerst mit kaltem und dann mit möglichst vielem siedenden Wasser anzureiben, nun erkalten zu lassen, das dabei auf der Gallert sich abscheidende Wasser abzugiesen und die zurückbleibende gallertartig aufgequollene Masse mit so vielem kaltem Wasser zu vermischen, dass das vorgeschriebene Gewicht erreicht wird, weil dadurch dem Decoct der sonst fade Geschmack entzogen und ein Schleim erhalten werde, worin, wenn man ein aus feinen und ausgesuchten Knollen bereitetes Pulver verwende, nur wenig nicht aufgequollene Partikelchen sichtbar seyen.

#### 6. Emplastra. Pflaster.

*Emplastra extensa.* Bekanntlich werden die *gestrichenen Pflaster* von Seiten der Aerzte in doppelter Weise verordnet, entwe-



der soll man ein Stück Leinwand etc. von bestimmter Form und Grösse mit einem Pflaster überziehen, oder umgekehrt eine gewisse Menge von Pflaster austreichen, ohne dass Form und Grösse des Elaborats angegeben worden sind. Barkhausen (Archiv der Pharmacie CCL, 120) findet es nun in beiden Fällen erwünscht zu wissen, wie viel Pflaster zur Bedeckung einer gewissen Oberfläche verbraucht wird, um für die Taxation einen Anhaltspunkt zu haben, zumal ja auch die Pflastermenge, je nachdem man sie ungleich dick aufstreicht und je nach dem spec. Gewicht des Pflasters nur sehr verschieden seyn kann, und er legt darüber seine practischen Erfahrungen vor:

Im Allgemeinen hat er gefunden, dass bei den gestrichenen Pflastern, welche mit einer Maschine hergestellt werden (Heftpflaster, Bleipflaster etc.), auf je 80 bis 100 Quadrat-Centimeter Fläche 1 Gramm Pflaster haftet, dass dagegen bei den Pflastern, welche mittelst eines Spatels oder Daumens ausgestrichen werden, weit mehr Pflaster auf dieselbe Fläche kommt; so enthielt z. B. ein auf Heftpflaster gestrichenes Emplastrum oxycroceum 1 Gramm auf 11, dagegen auf Leder gestrichen 1 Gramm auf 8 Quadrat-Centimeter. Er hat ferner bemerkt, dass selbst auf gleichem Grunde von Heftpflaster und gleichem Flächeninhalt bedeutend verschiedene Mengen von Emplastrum cantharidum aufgetragen waren, als abhängig von der Consistenz des Pflasters und von dem ungleich starken Druck auf das Pflaster beim Ausstreichen.

Barkhausen räumt ein, dass sich über die Menge des Pflasters, welche zum Bestreichen einer gewissen Oberfläche erforderlich sey, zwar keine für alle Fälle geltende Genauigkeit erzielen lasse, dass es aber doch wünschenswerth sey, conventionell für eine bestimmte Fläche auch eine bestimmte Menge von Pflaster festzustellen, wie solches Hager in seinem „Pharmaceutischen Kalender unter den Hilfsmitteln für die pharmaceutische Praxis sub V, p. 9“ gethan habe. Die von Hager angegebenen Pflastermengen, einschliesslich des Verlusts beim Schmelzen etc. hat Barkhausen mit seinen Erfahrungen nur in so weit, als sie Quadrat-Zolle betreffen, übereinstimmend gefunden, indem bei der Umrechnung derselben zu Quadrat-Centimetern von Hager sich ein Irrthum eingeschlichen hat: es ist nämlich 1 Zoll wohl annähernd 2,5 Cubicmeter, aber 1 Quadrat-Zoll  $(2,5 \times 2,5) = 6,25$  Quadrat-Cubicmeter; 2 Quadrat-Zolle sind  $(2 \times 6,25) = 12,5$  Quadrat-Centimeter etc.

Bei vielfachen Versuchen hat ferner Barkhausen gefunden, dass bei den Pflastern, welche mit einer Maschine gestrichen werden, auf je 50 bis 70 Quadrat-Centimeter Fläche 1 Gramm, und bei denen, welche mit einem Spatel oder Daumen (messerrückendick) aufgetragen werden, auf je 6 bis 8 Quadrat-Centimeter auch 1 Gramm Pflaster verbraucht wird, und dass diese Menge, welche auch einem etwaigen Verlust mit einschliesst, wenigstens im Durchschnitt angenommen und zur Taxation angewandt werden kann, ohne dabei Schaden zu leiden.

Verordnet ein Arzt z. B. 20 Grammen *Emplastrum oxycroceum* auf Leder zu streichen, so liefert Barkhausen 120 Quadrat Cubimeter gestrichenes Pflaster, auf welcher Fläche wohl nur 15 Grammen Pflaster vorkommen, aber 5 Grammen Pflaster sind dabei verloren gegangen; schreibt ferner ein Arzt vor, 20 Grammen *Emplastrum Lithargyri simplex* auf Shirting dünn auszustreichen, so liefert Barkhausen 1200 Quadrat Centimeter fertiges Pflaster, worauf allerdings nur 15 bis 16 Grammen Pflaster ausgebreitet sind, aber dazu müssen 60 bis 80 Grammen des Pflasters geschmolzen und in die Maschine gegossen werden, und nach dem Durchziehen des Shirtings wird ein Minus von etwa 20 Grammen Pflaster erkannt, wovon 4 bis 5 Grammen an der Maschine hängen bleiben und anderweitig verloren gehen.

*Emplastrum adhaesivum extensum.* Bei dem mittelst Maschinen ausgestrichenen *Heftpflaster*, wie es nicht allein in England, sondern auch in Deutschland so gut hergestellt und in den Handel gesetzt wird, dass man die Selbstbereitung in Apotheken nur noch selten vornimmt und auch Aerzte dasselbe bevorzugen und verlangen, hat Facilides (Archiv der Pharmacie CC, 150) die Bemerkung gemacht, dass sich von der Pflastermasse beim Aufrollen oft dünne Lamellen ablösen und diese die Klebkraft sehr vermindern, besonders in den niedrigen Temperaturen des Winters oder nach längerem Aufbewahren in den bekannten Rollen. Durch ein sorgfältiges Erwärmen vor dem Aufrollen vermochte Facilides die frühere Vorzüglichkeit des Pflasters gewöhnlich nicht völlig wieder herzustellen, was aber nach seinen Versuchen befriedigend gelingt, wenn man die Pflasterrolle in einem mässig erwärmten Zimmer einige Zeit liegen lässt, darin nun auf einem Tische aufrollt und horizontal ausspannt, dann mittelst eines Pinsels oder Schwamms mit Terpenthinöl dünn überstreicht und ausgespannt etwa 24 Stunden liegen lässt; das Terpenthinöl hat sich dann theils verflüchtigt und theils in so weit der Pflastermasse mitgetheilt, dass dieselbe zwar nicht eben so plastisch, aber eben so klebend wie vorher geworden ist, und dass man die Streifen auch wieder aufrollen kann.

*Emplastrum adhaesivum fluidum* ist eine neue von Enz (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 235) ermittelte Erscheinung, die alle Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, und für welche er die folgende Vorschrift mittheilt:

R. Resinae Dammarae elect. pulv.	Pt. 560
Olei amygdal. dulcium	„ 142
Olei Ricini	„ 70
Glycerini puri	„ 30
Spiritus aetherei	„ 225—240

m. f. l. a. Empl. adhaes. fluidum.

Die 4 ersteren Ingredienzen werden in einer kupfernen Pfanne erwärmt, bis die Masse ruhig fliesst und das Dammarharz völlig gelöst worden ist, die Lösung dann halb erkalten gelassen und

nun zu kleinen Mengen nach einander und unter Umrühren der Spiritus aethereus (Hoffmannstropfen) hinzugefügt.

Das Dammarharz löst sich leicht und völlig in den fetten Oelen auf, kommt aber dann der Spiritus aethereus hinzu, so scheiden sich Dammaryl und Dammarylhydrat als in dem Spiritus unlösliche Bestandtheile des Dammarharzes aus, und zwar in einem äusserst fein zertheilten teigartigen Zustande, worin sie es gerade sind, welche eine ausserordentliche Klebkraft besitzen, wie kein anderes Harz, und eben dadurch die practische Bedeutung des neuen Pflasters begründen.

Dem neuen Pflaster kann man auch leicht ein gefälliges Ansehen geben, wenn man es mit verschiedenen Farbstoffen färbt und eine angemessene Menge davon vorher in dem Spiritus aethereus auflöst, so z. B. *gelb* mit Curcuma, *orange* mit Drachenblut, *braun* mit übermangansaurem Kali etc., am zweckmässigsten färbt man dasselbe aber nach Enz schön *roth* mit Anilinroth, von dem dazu nur eine äusserst geringe Menge erforderlich ist und womit gefärbt es von Enz

*Emplastrum adhaesivum fluidum rubrum* genannt wird. Seine Vorzüge ergeben sich aus Folgendem:

Zunächst ist leicht einzusehen, dass man es ohne alle Utensilien und Operationen sofort und sehr bequem anwenden kann, indem man es unmittelbar nur ähnlich wie einen Balsam über die Wunde zu streichen braucht, um dieselbe dann noch mit Leinwand oder Watte zu verbinden.

Wird dasselbe mittelst eines Pinsels oder der Finger auf eine mit Waizenkleber, Stärke und Hausenblase gesteifte und geplättete Leinwand ausgestrichen, so ertheilt es derselben einen spiegelnden Glanz und eine ausgezeichnete Klebkraft. Ebenso lässt es sich auf gestärkter Seide und Papier gleichmässig ausstreichen, und übertreffen so hergestellte Sparadrape das mit Hausenblase bereitete englische Heftpflaster bei Weitem an Klebkraft. Solche wiederholt gestrichene Pflaster trocknen zwar anscheinend nach Jahren, jedoch nur so, dass man mit den Fingern leise darauf herumfahren kann, ohne sich zu benetzen, aber längere Zeit mit dem Zeigefinger betastet, kleben sie so stark, dass man die ganze gestrichene Leinwand mit dem Finger ohne Unterstützung aufheben kann, was die gewöhnlichen zusammengesetzten Bleipflaster nicht gewähren.

Sehr werthvoll ist dieses Heftpflaster endlich noch dadurch, dass man demselben alle Arzneistoffe, die sich in Weingeist, Aether, Chloroform, Terpenthinöl etc. lösen, mit grösster Leichtigkeit incorporiren kann, wie z. B. Carbolsäure, Quecksilberchlorid, Morphinsalze, Jodkalium, Cantharidenpulver, Belladonnapulver, Schierlingspulver etc.

*Emplastrum Cantharidum.* Auf die Resultate seiner eignen, Blum's und Masing's Untersuchungen (Jahresb. für 1865 S. 160 und für 1867 S. 305) über die Canthariden und das Cantharidin

in denselben hat Dragendorff (The Pharmacist and chemical Record. Chicago V, 78) ein Verfahren gegründet, um auch mittelst Canthariden, welche den Apothekern kein kräftig blasenziehendes Pflaster haben geben wollen und welche deswegen als zu arm an Cantharidin angesehen wurden, ein kräftiges Blasenpflaster zu erzielen.

Zunächst tadelt er entschieden die Vorschrift der Pharmacopoen, dass man die Canthariden als *grobes* Pulver dem Pflaster einarbeiten soll, indem dadurch in demselben das Cantharidin nicht zu einer gleichförmigen Vertheilung gelange, selbst wenn man das grobe Pulver mit dem Fett längere Zeit erhitze (der Gehalt an Cantharidin in den Canthariden variirt bekanntlich nach Dragendorff von 0,27 bis 0,5 Procent, aber unausgewachsene und noch nicht propagationsfähige Canthariden — Jahresb. für 1871 — dürften je nach ihrer Entwicklung wohl noch weniger oder gar kein Cantharidin enthalten).

Eine andere Ursache der mangelhaften Wirkung des Pflasters liegt nach Dragendorff in der zweifachen Art des Vorkommens des Cantharidins in den spanischen Fliegen: in der *einen* kann es durch Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform (nicht auch Fetten?) daraus ausgezogen werden, in der *anderen* dagegen aber nicht, wohl aber mit Kalilauge. Der so nur durch Kalilauge ausziehbare Theil des Cantharidins kann die Hälfte und darüber des Gehalts betragen und würde also unverwerthet bleiben, wenn man ihn bei der Bereitung des Pflasters unberücksichtigt lässt, und zur gleichzeitigen Verwerthung auch dieses Theils von Cantharidin (resp. Erzielung eines kräftigen Pflasters) soll man nach Dragendorff die Canthariden in den Zustand bringen, worin er sie

*Cantharides praeparatas* nennt, und zwar auf die folgende Weise: die spanischen Fliegen werden *fein* gepulvert, das Pulver mit einer schwachen Kalilauge von 1,1 spec. Gewicht zu einer steifen Pasta durchgearbeitet, diese auf einem Wasserbade 25—30 Minuten lang erhitzt, dann so viel Salzsäure incorporirt, dass diese im schwachen Ueberschuss vorhanden ist, nun rasch auf einem Wasserbade völlig ausgetrocknet und endlich wieder fein gepulvert, um sie dann in gewöhnlicher Art sowohl zu dem Pflaster, als auch zum Ausziehen mit Essigäther für andere äussere Arzneiformen (z. B. Collodium cantharidatum) und zur Bereitung des reinen Cantharidins in Anwendung zu bringen, wobei der geringe Gehalt an Chlorkalium keinerlei hinderliche Bedeutung haben soll.

Rother (The Pharmacist and Chemical Record. Chicago V, 171) hat nach dieser Vorschrift gearbeitet, dieselbe aber in der pharmaceutischen Praxis völlig unbrauchbar befunden, indem er mit den so präparirten Canthariden ein Pflaster bekam, welches *keine* blasenziehenden Wirkungen ausübte. Rother will nun zwar die theoretischen Verhältnisse von Dragendorff nicht in Zweifel ziehen, sondern die Ursachen davon vielmehr in Uebelständen

suchen, welche bei der Herstellung der „präparirten Canthariden“ in grösserer Menge auftreten:

Zunächst ist etwa 3 Mal so viel Kalilauge, als das Cantharidenpulver beträgt, erforderlich, um dasselbe einigermassen zweckmässig zu durchtränken, welches Durchtränken ausserdem keine leichte Arbeit ist. Die Menge der zur Uebersättigung des Kali's erforderlichen Salzsäure ist ferner eine entsprechend auch nicht geringe. Dann stösst man auf Schwierigkeiten, erhebliche Mengen davon so rasch trocken zu bekommen, ehe sich Schimmel darin erzeugt, und sind sie nicht völlig ausgetrocknet, so erhält man damit ein Pflaster, welches rasch beschimmelt. Auch ist das nochmalige Pulvern der trocknen Masse eine Arbeit, welcher jeder Pharmaceut gerne aus dem Wege geht.

Rother stellt es ferner fraglich, ob das Cantharidin in dem Zustande, wie es beim Freimachen durch Kalilauge und Salzsäure auftritt, auch völlig eben so von dem Fett aufgelöst werde, wie in dem Zustande, worin es die spanischen Fliegen natürlich enthalten, wenn man sie mit dem Fett erhitzt; er bezweifelt die gleiche Löslichkeit und sucht darin die Ursache der Unwirksamkeit des nach Dragendorff's Vorschrift hergestellten Pflasters. Das nach dieser Vorschrift bereitete Pflaster bleibt auch unwirksam, wenn man das „präparirte Cantharidenpulver“ längere Zeit mit dem Fett erhitzt, oder wenn man das Pulver dazu nicht völlig austrocknet, in welchem Fall das damit hergestellte Pflaster ausserordentlich leicht schimmelt. Ein in gewöhnlicher Art dargestelltes Pflaster kann wegen der Feuchtigkeit in dem nicht präparirten Cantharidenpulver schimmelig werden, aber es verliert dabei nicht seine Wirksamkeit. Feuchtigkeit ist es also nicht, welche die Wirksamkeit des Pflasters bedingt.

Rother versuchte hierauf die Canthariden mit einer schwachen Lösung von Kali in Alkohol und dann mit Salzsäure ebenso, wie nach Dragendorff mit Kalilauge und Salzsäure zu präpariren; die Durchtränkung mit der Alkohollösung liess sich viel leichter und mit weniger davon bewirken, auch war das Trocknen weit rascher zu erreichen, aber das nachher damit bereitete Pflaster zeigte sich gleichwohl unwirksam.

Bei dem Behandeln des Cantharidenpulvers mit der Lösung von Kali sowohl in Alkohol als auch in Wasser hat Rother eine bestimmte Entwicklung von Ammoniak wahrgenommen, und er glaubt daraus folgern zu dürfen, dass der nur durch Kalilauge ausziehbare Theil des Cantharidins als cantharidinsaures Ammoniak in den spanischen Fliegen vorkomme, welches Salz, da das Cantharidin selbst sich nicht in Ammoniakliquor auflöse, ebenfalls in Wasser etc. unlöslich seyn werde, und dass daher eine directe Behandlung des Cantharidinpulvers mit verdünnter Salzsäure viel einfacher ganz dasselbe leisten müsse, als wenn man sie nach Dragendorff vorher erst mit Kalilauge behandelt hätte (wie es sich jedoch mit der Löslichkeit des Cantharidins in Ammoniakliquor verhält, ist S. 386 dieses Berichts angegeben worden).

Dagegen hat Rother gefunden, dass Cantharidenpulver, welches nach der gewöhnlichen Methode ein wenig oder nicht wirkendes Blasenpflaster liefert, ein unfehlbar sehr wirksames Pflaster gewährt, wenn man es mit einer geringen Menge von Terpenthinöl oder noch besser von Chloroform durchfeuchtet und verschlossen einige Tage lang damit maceriren lässt. Das Chloroform eignet sich aber besser dazu, weil es sich nach dieser Maceration wegen seiner Flüchtigkeit aus dem Pulver leichter wieder entfernen lässt, und weil man auch weit weniger davon zum Durchfeuchten gebraucht. Durch eine solche Behandlung mit Chloroform hat Rother selbst das nach Dragendorff's Vorschrift „präparirte Cantharidenpulver“ in einen Zustand gebracht, dass damit ein kräftig blasenziehendes Pflaster zu erzielen war. Bleibt in dem Pulver auch ein Rest von dem Terpenthinöl oder dem Chloroform, so ertheilt derselbe dem Pflaster eine grössere Adhäsionskraft, wie sie nur vortheilhaft befunden werden kann.

Zur *Bereitung* des Cantharidins findet Rother endlich das folgende Verfahren zweckmässiger als das nach Dragendorff. Man extrahirt die gepulverten Canthariden mit einer Lösung von Kali in Alkohol, neutralisirt den filtrirten Auszug mit Salzsäure, destillirt den Alkohol davon ab, zieht das Cantharidin aus dem Rückstande mit Chloroform oder Aether aus etc.

Ein allen Ansprüchen der Aerzte genügender und bereits seit mehreren Jahren völlig bewährter

*Canthariden-Taffet* wird nach Rosenberg (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 615) auf folgende Weise bereitet: 3 Unzen gröblich gepulverter Canthariden werden in einer Retorte mit 20 Unzen eines 92 procentigen Alkohols und 205 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann ausgepresst, der Rückstand in die Retorte zurückgebracht, nochmals mit 19 Unzen Alkohol und 195 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, wieder ausgepresst und nun mit 9 Unzen Wasser und 92 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht und ausgepresst. Alle 3 Auszüge werden vermischt, filtrirt, der Alkohol davon abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, nach mehrstündiger Ruhe das oben darauf abgeschiedene Fett abgenommen, dieses mit Wasser gewaschen und das Waschwasser der übrigen Flüssigkeit zugesetzt, um diese nun mit 6 Unzen Aether wiederholt kräftig durchzuschütteln. Der dann in der Ruhe sich oben auf abscheidende Aether enthält nun das Cantharidin der angewandten spanischen Fliegen bis auf Reste aufgelöst; man nimmt ihn ab, löst darin  $1\frac{1}{2}$  Drachma Terebinthina cocta,  $\frac{1}{2}$  Drachma Sandarac und 8 bis 10 Tropfen Provenceröl auf und hat nun das Liquidum für das Bestreichen des Taffets vor sich. Dieser Taffet muss vorher in einen Rahmen ausgespannt, zweimal mit einer Lösung von Hausenblase bestrichen und wieder trocken geworden seyn. Auf diesen Taffet wird nun mittelst eines Pinsels jenes Liquidum 4 Mal nach einander rasch und gleichförmig aufgetragen, jeder neue Aufstrich aber nicht eher, als bis der vorhergehende trocken ge-

worden ist. Ist dann der letzte Aufstrich trocken geworden, so wird der Taffet noch einmal mit einer Hausenblasenlösung überstrichen, die man durch 12stündiges Maceriren von  $\frac{1}{2}$  Unze Hausenblase mit 5 Unzen eines 38procentigen Alkohols, Aufkochen, Coliren und Vermischen mit 40 Tropfen Glycerin bereitet hat. Dadurch kommt die Cantharidinhaltige Masse zwischen 2 Schichte von Hausenblase, in Folge dessen die Wirkung derselben beim Aufbewahren nicht oder erst nach langer Zeit verloren gehen kann.

Beim Appliciren muss die Oberfläche mit Wasser überfeuchtet und der Taffet dann an die betreffende Stelle des Körpers schwach angedrückt werden; er haftet dann gut an und kann auch leicht nach dem Befeuchten mit warmem Wasser wieder abgenommen werden, wenn man ihn nicht, wie z. B. hinter den Ohren, liegen lassen will, bis er von selbst abfällt.

Ueber ein aus der Papier- und chemischen Fabrik zu Helfenberg bei Dresden bezogenes und in einer Apotheke angetroffenes *Cantharidensparadrap* macht ferner Hager (Pharmac. Centralblatt XIII, 189) folgende denselben sehr empfehlende Mittheilungen.

Dieser Sparadrap wurde in der nicht genannten Apotheke vorrätzig gehalten und hatte die Aerzte stets zufriedengestellt. Anfänglich war Hager der Meinung, dass die längere Aufbewahrung der Wirkung wohl Abbruch thun könne, allein bei der Anwendung zeigte sich ein schon  $\frac{1}{2}$  Jahr altes Pflaster noch eben so wirksam, wie ein frisch bezogenes.

Dieser Cantharidensparadrap ist mit einem Heftpflastersparadrap begleitet, und wird für die Dispensirung von dem ersteren ein Stück in verlangter Grösse und Form abgeschnitten, die Rückseite desselben mit 1 bis 5 Tropfen Benzin berieben, mit derselben auf den Heftpflastersparadrap angedrückt, und dieser rings um jenes so abgeschnitten, dass ein Rand zum Befestigen des Pflasters an der Haut verbleibt.

Hager ist der Ansicht, dass hierdurch alle früheren Uebelstände bei der Dispensirung des Cantharidenpflasters als beseitigt angesehen werden könnten, wie z. B. das nach einer jedesmaligen Verordnung allgemein übliche Aufstreichen des Pflasters auf ein Stück Leinwand von vorgeschriebener Grösse und Form, Umstreichen eines frei gelassenen Randes um dasselbe mit Heftpflaster und Ueberdecken der Pflasterfläche mit Wachspapier bei der Abgabe, welches letztere der Ueberbringer nicht selten so stark an die Pflastermasse andrückte, dass es ohne Verletzung derselben nicht wieder abgenommen werden konnte, und das Pflaster beim Patienten vor der Application erst wieder verbessert werden musste. — Den

*Heftpflastersparadrap* aus der genannten Fabrik erklärt Hager ebenfalls für excellent. Man kann ihn ohne Zwischenlage aufrollen und lange aufbewahren, ohne dass er an Klebkraft verliert.



*Emplastrum epispasticum* Drouotti. Zufolge einer Mittheilung in der „Bunzl. Pharmac. Zeitung XVII, 327“ soll dieses Pflaster nach folgendem Receipt vorzüglich erhalten werden:

R. Cantharid.	P. 60,0
Cort. Mezerei	P. 20,0
Aeth. acetici	P. 160,0
Stent per 4 dies, tum exprime et solve	
Mastiches	P. 2,5
Sandaracae	P. 10,0
Terebinth. ven.	P. 1,0
Olei Lavand.	P. 0,7

Genau nach dieser Vorschrift operirt und namentlich die *Maceration* nicht über 4 Tage ausgedehnt, soll das Pflaster allen Anforderungen entsprechen und nur den Uebelstand darbieten, dass es, wenn man es etwas zu dick aufstreicht, leicht abschilfert.

*Emplastrum fuscum*. Bekanntlich wird dieses Pflaster zu quadratischen Platten geformt verlangt, und können dieselben nach Pöhler (Archiv der Pharmacie CC, 153) einfach und leicht von gleicher Grösse und Dicke erzielt werden, wenn man für allemal einen Bogen Wachspapier (von dem sich das Pflaster leichter als von weissem Papier ablöst) 200 Grammen Mennige, 400 Grammen Baumöl, 100 Grammen Wachs und 6 Grammen Campher l. a. bearbeitet und darauf ausgiesst, nachdem man die längere Fläche desselben 16 und die kürzere Fläche 12 Mal eingekniff und dann ringsum wie gewöhnlich einen Rand daran aufgebogen hat. Durch jene Einkniffe ist der Bogen Wachspapier in  $(16 \times 12) = 192$  gleich grosse Vierecke getheilt, von denen jedoch  $(2 \times 10 \text{ und } 2 \times 16) = 52$  für den aufzubiegenden Rand verloren gehen und demnach für die Pflastermasse 140 übrig bleiben. Wird demnach der Bogen nun ganz horizontal placirt, die circa 700 Grammen betragende Pflastermasse gleichförmig darauf ausgegossen und erstarren gelassen, so muss die erzielte Platte überall eine Dicke von nahe  $\frac{1}{4}$  Zoll (etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Centimeter) besitzen, so dass jedes der durch Theilung davon erhaltenen 140 quadratischen Plättchen 5 Grammen wägt und Dimensionen darbietet, wie sie meist gewünscht werden. Diese Theilung ist dann leicht zu erreichen, indem die von dem Wachspapier abgehobene Pflasterplatte auf der Unterseite durch die Einkniffe deutlich genug mit den Linien gezeichnet erscheint, nach denen man sie mittelst eines Lineals und Messer der Länge und Quere nach zu durchschneiden hat. Jedes Plättchen kann für  $\frac{1}{2}$  Sgr. verkauft werden. — Will man eine grössere Menge von dem Pflaster darstellen, so müssen davon natürlich 700 Grammen für jeden Bogen Wachspapier abgewogen werden.

Eben so einfach und rasch können begreiflich auch andere Pflaster und alle Cerate zu Plättchen geformt werden.

## 7. Emulsiones. Emulsionen.

Um Emulsionen von leichten flüchtigen Oelen, wie sie wohl in der Rezeptur vorzukommen pflegen, ganz einfach und sicher herzustellen, hat es Forbes (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 61) practisch befunden, wenn man zuerst das flüchtige Oel in das Glas bringt, darin so umschwenkt, dass alle Wände desselben damit überfeuchtet werden, nun das fein pulverisirte Gummi in das auf dem Boden wieder zusammengeflossene Oel einschüttet, damit gut durchschüttelt, hierauf das Wasser in kleinen Portionen nach einander und unter Schütteln hinzufügt und das Schütteln fortsetzt, bis man eine gute Emulsion hat.

Bei diesem Verfahren ist weit weniger Gummi erforderlich, und man erhält doch eine viel bessere Emulsion, als wenn man die ganze gewöhnlich vorgeschriebene Menge von Gummi anwendet, und hält es Forbes auch ganz erlaubt, die Menge desselben entsprechend zu vermindern, da es hier ja nur darauf ankomme, das Oel völlig und haltbar zu emulgiren. Läge z. B., wie ihm vorgekommen, das folgende Recept

R. Olei Terebinthinae

Mucilag. Gummi arab. ana 1 Unze

M. f. Emuls. secundum artem

zu effectuiren vor, so behandelt Forbes auf die angeführte Weise zuerst in einem 2 Unzen Glase 1 Unze Terpenthinöl, schüttet dann in dasselbe nur 1 Scrupel fein pulverisirtes Gummi arabicum und fügt nach dem Durchschütteln allmählig  $\frac{1}{2}$  Unze Wasser hinzu.

Das Product hat dann die Consistenz und das Ansehen von Kuhmilch, es scheidet sich nur sehr langsam und, was sich absondert, erhebt sich als ein Rahm an die Oberfläche, der sich beim Umschütteln leicht und völlig wieder emulgiren lässt. Man kann eine so viel Oel enthaltende Emulsion selbst vorrätzig halten, und man wird die Erfahrung machen, dass der Rahm beim Stehen inniger wird, und dass man daher nach dem Durchschütteln eine noch bessere Emulsion vor sich hat, so wie dass sie auch beliebig verdünnt oder mit einem Syrup versetzt werden kann.

Auf dieselbe einfache Weise, wie hier mit Terpenthinöl, kann man auch mit anderen flüchtigen Oelen, so wie mit *Aether* und *Chloroform* vortreffliche Emulsionen hervorbringen.

## 8. Extracta. Extracte.

*Selbstbereitung sehr lohnend.* Heintz (Archiv der Pharmacie CXIX, 219) hat die im vorigen Jahresberichte S. 407 mitgetheilten Quantitäten von Extracten, wie sie Kostka aus einer langen Reihe von Vegetabilien nach Vorschrift bekam, mit den von Drogisten dafür ausgeworfenen Preisen verglichen mit einem Resultat, dass man sich nicht genug wundern kann, dass es noch Apo-

thecker gibt, welche Extracte kaufen und den durch die Selbstbereitung derselben sich ergebenden sehr erheblichen Gewinn unbeachtet lassen. Dieser Gewinn wird jedem Apotheker bei einer solchen Vergleichung sogleich klar vorliegen, aber Heintz legt zum Beweise doch ein specielles Beispiel mit dem Extractum Colocynthis vor: 3 Pfund Coloquinten kosten beim Droguisten 1 Rthlr. 15 Gr., dieselben liefern 125 Grammen Extract, welche dem Selbstbereiter also auch 1 Rthlr. 15 Gr. kosten, während der Droguist dafür 2 Rthlr. 7½ Gr., mithin 22½ Gr. mehr fordert, welche letzteren durch die Selbstbereitung gewonnen werden. Heintz räumt zwar ein, dass einige Extracte aus frischen Kräutern, wie z. B. Extractum Hyoscyami, da nicht selbst bereitet werden könnten, wo dieselben nicht wachsen, glaubt aber, dass es dann Collegen geben werde, von denen man sich das an einem Tage gesammelte frische Kraut aus weiter Entfernung als Eilgut verschaffen könne.

Das erwähnte Extractum Hyoscyami soll bekanntlich aus dem blühenden Kraut bereitet werden, aber Heintz theilt einen Fall mit, aus dem hervorzugehen scheint, dass man jener Forderung nicht allerwärts nachkommt: Ein Kräutersammler brachte ihm nur die Blätter der Bilsenpflanze und äusserte, als die Annahme der Blätter verweigert und blühendes Kraut verlangt wurde: Blätter kann ich wiederholt von derselben Pflanze mehrere Monate lang abschneiden und leicht loswerden, die Pflanze aber nur einmal. Uebrigens erklärt Heintz ein aus den blossen frischen Blättern bereitetes Extract doch für entschieden besser, wie vieles käufliche.

*Extracta narcotica sicca.* Die neu eingeführte Bereitung derselben mit Dextrin mag in den meisten Fällen eben so zweckmässig wie völlig befriedigend seyn, aber Stromeyer (Archiv der Pharmacie CXIX, 225 und CC, 41) weist nun Fälle in der Rezeptur nach, wo solches sich nicht so verhält, indem nämlich von Aerzten häufig (wenigstens in Hannover) die narcotischen Extracte mit spirituösen Flüssigkeiten z. B. mit Tinctura Colchici und Vinum stibiatum, in so kleinen Mengen verordnet worden, dass sich dieselben von den steifen und bekanntlich sehr zähen Extracten nicht mit gleicher Genauigkeit abwägen lassen. Da nun Stromeyer die mit Dextrin verfertigten trocknen Extracte für die Lösung in den spirituösen Flüssigkeiten ganz ungeeignet fand, so versuchte er das Dextrin durch reinen Rohrzucker zu ersetzen, und er hat denselben dazu so vortrefflich befunden, dass es ihm leid thut, die Mittheilung seiner Erfahrungen darüber bis jetzt versäumt zu haben, da man sie sonst vielleicht für die neue deutsche Pharmacopoe benutzt haben würde.

Man operirt mit dem reinen Rohrzucker völlig eben so, wie mit dem Dextrin bekannt ist, nur ist es erforderlich, dass das Trocknen bei einer Temperatur bis zu höchstens +50° C. geschieht, weil die Extracte sonst schmierig bleiben würden, in Folge dessen der Rohrzucker auch dem Vortheil gewährt, dass die

Extracte durch zu starke Hitze nicht zersetzt oder gar verbrannt werden können, in welchem Zustande sie widerrechtlich wohl angetroffen werden.

Die so mit Rohrzucker dargestellten trocknen und pulverförmigen Extracte hat Stromeyer bereits ein volles Jahr hindurch wiederholt angefertigt und gebraucht, ohne dass sie jemals feucht geworden wären. Dieselben lösen sich auch leicht und ohne Verreibung im Mörser in *allen* den Flüssigkeiten, womit sie verordnet zu werden pflegen.

*Extracta aquosa-spirituosa.* Enders (Archiv der Pharmacie CCI, 57) hat die von mir an seine Bereitungsweise der obigen Prädicate entsprechenden Extracte gestellten Fragen (Jahresb. für 1871 S. 407) dahin beantwortet, dass man die Pflanzensubstanz mehrere Male mit heissem Wasser ausziehen, alle colirten Auszüge vermischen und nun gemeinschaftlich so weit verdunsten möge, bis sie doppelt so viel im Gewicht betragen, wie die angewandte Pflanzensubstanz, um nun den concentrirten Auszug mit seiner gleichen Menge höchst rectificirten Alkohol zu vermischen etc. Zum

*Extractum Absinthii* bereitet man also z. B. aus 100 Theilen Kraut durch wiederholtes Behandeln mit heissem Wasser mehrere Auszüge, vermischt dieselben, verdunstet sie bis zu 200 Theilen, setzt dann 200 Theile Alkohol hinzu etc. Auf diese Weise bekam Enders von 100 Theilen Wermuthkraut 18 Theile Extract.

*Extractum foliorum Castaneae vescae fluidum.* Nachdem die Blätter der nordamerikanischen Varietät von der *Castanea vesca* Gaertn. in Nordamerika schon lange als ein Volksmittel gegen Keuchhusten gebraucht worden war, sind sie von Dr. Gerhard seit 1867 dagegen angewandt und, wenn auch gerade nicht als Specificum, in vielen Fällen doch sehr werthvoll befunden. Diese Blätter enthalten viele Gerbsäure, aber darum ist der Geschmack derselben doch nicht unangenehm und nur milde adstringierend, und nicht bitter, so dass Kinder eine daraus bereitete und mit Zucker versüsste Infusion, oder einen Syrup oder ein mit Zucker versüßtes „Fluid-Extract“ gern einnehmen.

Was die Bereitung dieses Fluid-Extracts anbetrifft, so hat Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4. Ser. I, 530) gefunden, 1) dass die Blätter sich wegen ihrer lederartigen Beschaffenheit nicht wohl zu einem Pulver bringen lassen, welches in einem Verdrängungsgefäße gut extrahirt werden könnte, 2) dass das Ausziehen der Blätter mit verdünntem Spiritus kein so befriedigendes Resultat gewährt, wie mit Wasser, 3) dass wegen der grossen Menge von extractiven Substanzen ein daraus mit Zucker allein versüßtes Wasser-Extract zu dick ausfällt, aber nicht, wenn man einen Theil des Zuckers durch Glycerin ersetzt, und 4) dass auf folgende Weise ein zweckmässiges und empfehlenswerthes Extractum fluidum erzielt werden kann:

Von den getrockneten und zerschnittenen und zerquetschten Blättern werden 16 Gewichtstheile dreimal nach einander mit siedendem Wasser bis zur Bedeckung übergossen, jedesmal bis zum folgenden Tage damit maceriren gelassen, die Auszüge abgepresst und geklärt. Der erste Auszug wird sogleich mit 5 Gewichtstheilen Glycerin und 8 Gewichtstheilen Zucker versetzt, jeder folgende Auszug dazu gesetzt und die Mischung endlich bis auf 16 Gewichtstheile verdunstet. Das so erhaltene Extractum fluidum setzt im Laufe einiger Tage einen geringen Bodensatz ab, von dem es dann noch klar abgossen werden muss, worauf es die Consistenz eines dicken Syrups besitzt, und dürfte das Präparat überhaupt vielmehr als ein Syrup wie als ein Extract angesehen werden können.

*Extractum Ipecacuanhae saccharatum.* Ein Apotheker H. (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 397) empfiehlt zur Erleichterung der Receptur in einer Zeit, wo für an Husten leidende oft wiederholt ein Infusum Ipecacuanhae verordnet zu werden pflegt, das auf folgende Weise bereitete Präparat:

Man lässt 1 Theil zerkleinerte und gequetschte Brechwurzel mit 150 Theilen destillirtem Wasser 2 Tage lang digeriren, filtrirt nun in eine tarirte Abdampfschale fügt 0,8 Theile pulverisirten Milchzucker hinzu, verdunstet auf einem Wasserbade, zuletzt unter Umrühren, bis zur Trockne und setzt noch so viel Milchzucker zu, dass das Ganze genau 1 Theil (also eben so viel, wie die angewandte Brechwurzel) beträgt.

Das verschlossen aufbewahrte Präparat soll sich Monate lang in der Wirkung ungeschmälert aufbewahren lassen, und in der Receptur löst man davon eben so viele Grammen, als Brechwurzel zum Infundiren vorgeschrieben, in so viel Wasser auf (was leicht erfolgt) als Colatur von der Wurzel verlangt wird.

In einer Notiz dazu spricht die Redaction der genannten Zeitschrift sich entschieden sowohl gegen diese als auch gegen alle derartigen Receptur-Künsteleien aus.

*Extractum Ratanhae.* In einem von einem Droguisten bezogenen *Ratanhiaextract* hat Jonata (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 234) einen sehr grossen und ungewöhnlichen Gehalt an Kupfer gefunden. Dasselbe war im Ansehen so beschaffen, dass man es für tadellos hätte erklären können. Die von Jonata nach seinen Aeusserungen allgemein eingeführte und höchst rühmliche Sitte, alle eingekauften Präparate, die er nicht selbst zu bereiten Gelegenheit oder Zeit findet, mithin auch Extracts, so weit solches bei ihnen möglich ist, vor der Aufnahme zum Dispensiren genau zu prüfen, veranlasste aber doch eine eingehendere Prüfung dieses Extracts und damit die Entdeckung des grossen Gehalts an Kupfer.

Nach dem Zerreiben hinterliess das Extract beim Behandeln mit Wasser einen glänzenden rothbraunen Satz der sich völlig in Salpetersäure löste zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, welche

mit Ammoniakliquor im Ueberschuss versetzt einen eisenhaltigen Niederschlag zurückliess, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit Salzsäure durch Kaliumeiscyanür einen reichlichen rothbraunen Niederschlag von Kupfereiscyanür hervorbrachte.

Es ist zu bedauern, dass Jonata nicht auch die Quantität des Kupfers bestimmte. Seiner Angabe nach war dieselbe aber so gross, dass man sie nur als eine (absichtliche?) Verunreinigung ansehen könne. Im Uebrigen vermuthet er, dass das betreffende Extract dasjenige sey, welches bekanntlich schon in der Heimath der *Krameria triandra* bereitet werde und unter dem Namen „*Extractum Ratanhae americanum*“ im Handel vorkomme.

*Extractum Maltæ.* Die allgemeine Anerkennung und Verwendung, welche dieses Extract gefunden, hat auch die Aufnahme einer Vorschrift zur Bereitung in der neuen Pharmacopoea germanica hervorgerufen, anscheinend aus dem Grunde, dass dasselbe auch von Apothekern bereitet und durch diese dem Publicum eine völlige Garantie für immer gleiche und echte Beschaffenheit desselben gewährt werde, wie sie den von Fabrikanten und Kaufleuten nicht im gleichen Maasse zuerkannt werden kann, welche sich bisher mit der Fabrikation fast allein nur befasst haben und durften, weil das Extract vielmehr ein Nahrungsmittel als ein Arzneimittel ist. Die Vorschrift lautet:

R. Maltæ hordeacei contusi

Aquae communis frigidae ana Pt. 1

Mixtae stent per horas tres, tum admixtis

Aqua communis Pts. 4

calore 65° non superante per horam unam digestae usque ad ebullitionem calefiant et statim exprimendo colentur. Colatura limpida inter assiduum agitationem quam celerrime evaporetur et in extractum spissum redigatur. — Sit e flavo fuscum, saporis grati dulcis. Loco frigido servetur.

Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 154) bemerkt hierzu, dass ein nach dieser Vorschrift richtig hergestelltes Extract bis vor 1 Jahre als völlig genügend hätte angesehen werden können, dass es aber seitdem durch ein trocknes Präparat bei Weitem übertroffen werde, welches Gehe et Co. zu einem billigen Preise in den Handel bringen, und welches diese Firma mit grosser Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit in gleicher Weise, wie die genannte Pharmacopoe herstellen, aber dann im Vacuo zur Trockne bringen lässt. Dasselbe ist eine amorphe, gelbliche, trockne, specifisch leichte, schaumig-flockige, angenehm und wie Malz süss schmeckende Masse, welche, wenn richtig bereitet, in Betreff ihrer Bestandtheile immer nur völlig und so constant seyn kann, wie kein anderes derartiges extractförmiges oder gar flüssiges Präparat von Malz des Handels. In einem verschlossenen Gefäss kann sie sich nur unverändert erhalten und nie Schimmel ansetzen. Im Munde zergeht und verflüssigt sie sich so leicht, wie weicher Zu-

oker. Sie löst sich ferner leicht in Wasser, Bier, Thee, Bouillon etc. auf, kann vortrefflich zu Malz-Chocolade, Malz-Confecten etc. angewandt werden, gestattet stets eine genaue Dosirung) und Aerzte, welche als Heilmittel davon Anwendung machten, haben sich bereits von der Vorzüglichkeit derselben überzeugt. — Nach Hager geben 10 Theile des trocknen Extracts mit 4 Theilen Wasser einen Mellago und mit 3 Theilen Wasser ein den Vorschriften der Pharmacopoe entsprechendes *dickes* Extract.

Uebrigens ist die Firma Gehe et Co. nicht zuerst auf den Gedanken gekommen, das Malzextract im festen Zustande darzustellen, sondern solches hat schon Liebig (Jahresber. für 1868 S. 406) vorgeschlagen, wiewohl in einer anderen Form, worin es derselbe für den wahren Gerstenzucker der früheren Zeit erklärte, wogegen Ref. aber eine Reclamation motivirte.

*Jus s. Lac pro infantibus.* Eine ähnliche und offenbar wesentliche Verbesserung, wie das Malzextract, hat auch Liebig's Suppe für Kinder und besonders für Säuglinge (Jahresber. für 1865 S. 205 und für 1867 S. 426) theils durch Hirsch (Archiv der Pharmacie CXIX, 214) und theils durch Gehe et Co. (Droguen-Bericht für April 1872 S. 57 und Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 155) erfahren, was um so wichtiger und willkommener erscheinen muss, als die Bereitung der Suppe nach Liebig's Vorschrift nicht allein etwas umständlich ist, sondern auch wegen der täglichen Wiederholungen etwas lästig und daher auch wohl nicht selten nachlässig und zum Nachtheil unrichtig ausgeführt wird, und weil käufliche Präparate der Art oft nur als erbärmliche Surrogate befunden worden seyn sollen, so dass durch alle diese Verhältnisse der sonst so bedeutungsvolle Zweck der Suppe illusorisch und ganz verfehlt werden kann. Die wesentliche Verbesserung besteht nun darin, dass Hirsch und Gehe ohne Milch ein Extract, der erstere in steifer und der letztere in trockner Form darstellen, welches in grösseren Mengen bereitet und, wenigstens in der trocknen Form beliebig lange aufbewahrt werden kann, und woraus immer sogleich durch blosses Auflösen in Wasser und Milch die zum jedesmaligen Gebrauch erforderliche Menge von der Liebig'schen Kindersuppe in ihrer wahren Bedeutung leicht herzustellen ist.

Hirsch hat übrigens nicht allein die zweckmässige Bereitung eines solchen Extracts, sondern auch für den Fall, wo man keine Anwendung davon machen will, die der Liebig'schen Suppe selbst eingehend studirt und

Für diese *Suppe* ein Verfahren empfehlenswerth befunden, bei dem er nur geschrotenes Malz (wie in Brauereien) verwendet, davon aber wegen der eingemengt bleibenden Spelzen  $\frac{1}{3}$  mehr, wie Liebig von gesiebttem Malzmehl, und dann mit

80	Grammen	geschrotenem Gerstenmalz
64	„	Waizenmehl
2	„	doppelt kohlensaurem Kali
120	„	Wasser und
600	„	Milch



in folgender Art operirt: diese Ingredienzen werden gleichmässig durch einander gerührt, auf einem Wasserbade zu  $+64^{\circ}$  bis höchstens  $66^{\circ}$  erwärmt, in dieser Temperatur unter öfterem Umrühren  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden lang erhalten, nun bis zum Sieden erhitzt, abgeseiht, der Rückstand nochmals mit Wasser angerührt, wieder abgeseiht und die gesammte Colatur durch Nachwaschen mit Wasser auf ein Liter gebracht, worauf man sie kurze Zeit sedimentiren lässt, dann in Flaschen von dem Inhalt, welchen das Kind auf einmal verzehren soll, decanthirend vertheilt und diese bis zum jedesmaligen Gebrauch im Keller verwahrt, wobei es aber zu beachten durchaus erforderlich ist, dass die Suppe in warmer Jahreszeit nur 1 bis  $1\frac{1}{2}$  und in kalter Zeit höchstens 2 Tage anwendbar bleibt, dass mit der Reinhaltung der Gefässe, Stöpsel, Sauggläser etc. eine scrupulöse Genauigkeit geübt wird, und dass Vernachlässigung aller dieser Hauptbedingungen sich durch nachtheilige Einflüsse auf das Kind bald rächen.

Für das *Extract* zu dieser Suppe hat Hirsch die folgende Bereitungsweise ermittelt, motivirt und angegeben;

4000 Grammen	nur geschrotenes Gerstenmalz
3200 „	Waizenmehl zweiter Qualität
110—115 „	doppelt kohlensaures Kali

werden mit 15 bis 16 Liter eines weichen Wassers gehörig durch einander gerührt, 1 bis 2 Stunden lang unter stetem Umrühren allmähig erwärmt zuletzt auf  $+64$  bis  $66^{\circ}$ , dann 3 bis 4 Stunden lang in dieser Temperatur erhalten (ein Aufkochen, wobei gar leicht ein Anbrennen erfolgt, ist nicht erforderlich), die Masse dann in kleinen Portionen nach einander durch ein ziemlich feines Haarsieb coliren gelassen 2 Mal nach einander, das erste Mal mit 7 bis 8 Liter Wasser 1 Stunde lang und das zweite Mal mit 5 bis 6 Liter Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei  $+64$  bis  $66^{\circ}$  digerirend extrahirt und die Auszüge in gleicher Art, wie der erste durch das Haarsieb colirt. Ein weiteres Klären der Auszüge durch Sedimentiren bleibt ganz resultatlos, indem sich davon nach einem 16stündigen ruhigen Stehen in einem hohen Cylinder nur etwa  $\frac{1}{10}$  oben auf geklärt hat, die übrigen  $\frac{9}{10}$  sich aber nun um so trüber zeigen, und weil die leichte Veränderlichkeit der darin vorhandenen Substanzen ein langes Stehen nicht gestattet, wegen welcher es selbst geboten ist, die Auszüge sogleich nach ihrer Abcolirung nachgiessend der Verdunstung zu unterwerfen. Dieses Verdunsten geschieht auf einem vollen Wasserbade unter stetem Umrühren in einem *tarirt*en Gefässe (Schale oder Kessel), um durch Wägen und Abziehen desselben die Menge des Extracts zu bestimmen, welche von den genannten Materialien erzielt werden soll, und welche, wie leicht einzusehen, von verschiedenen Malz- und Mehlsorten nicht gleich gross seyn kann. Um daher das Extract stets von gleichem Gehalt zu bekommen, bestimmt man sowohl die Quantität der Auszüge, als auch das specifische Gewicht derselben, um dann durch das letztere nach der Balling'schen Tabelle für Bierwürze zu erfahren, wie viel die in den Auszügen vorhandenen

Substanzen in trockner Form zusammen betragen, und setzt das Verdunsten so lange fort, bis das Extract im Sommer  $1\frac{1}{4}$ , (im Winter auch wohl  $1\frac{1}{2}$ ) Mal so viel wägt, als nach der Balling'schen Tabelle in allen 3 Auszügen an Substanzen in trockner Form ermittelt worden war.

Verdunstet man die Auszüge bis zu dem Grade, dass das Extract  $1\frac{1}{4}$  Mal so viel beträgt, als die festen Bestandtheile desselben in trockner Form, so enthält das Extract genau 20 Procent Wasser und 80 Procent trockner Bestandtheile, und von einem solchen Extract liefern die angeführten in Arbeit genommenen Quantitäten der Materialien  $8\frac{1}{8}$  bis  $8\frac{1}{3}$  Kilogramm, worin also die trocknen Bestandtheile summarisch  $6\frac{1}{2}$  bis  $6\frac{2}{3}$  Kilogrammen betragen. Ein so weit verdunstetes Extract ist sehr zähe und fadeziehend und wollen wir es im Folgenden *dickes Extract* nennen, während es nach einer Verdunstung bis zum  $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht eine weiche, aber doch vom bewegten Spatel nicht abfließende Pulpa bildet, welche 33,3 Procent Wasser und 66,7 Proc. fester Bestandtheile enthält, und von der aus den verarbeiteten Materialien  $9\frac{3}{4}$  bis 10 Kilogrammen gewonnen werden; wir wollen es im Folgenden *weiches Extract* nennen.

Das *dicke Extract* hält sich selbst in angebrochenen Gefäßen und in heisser Jahreszeit monatelang sehr gut, während das *weiche Extract* zur Schimmelbildung neigt, die aber erfolgreich verhindert werden kann, wenn man auf die Oberfläche desselben etwas Zuckerpulver pudert.

Beide Extracte sind je nach dem Malz mehr oder weniger hellbraun, schmecken milde, mässig süß und etwas mehlig, riechen wie Malz, lösen sich leicht in Wasser, die Lösung darin ist trübe, hellgraubraun und nur wenig färbend. Eine Lösung in ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser ist dickflüssig und bildet keinen merklichen Absatz, während eine Lösung in der 4 bis 6fachen Menge Wasser dünnflüssig ist, sich rasch, aber nicht bis zur völligen Durchsichtigkeit klärt und dabei einen erheblichen Absatz erzeugt, der unter einem Mikroskop noch sehr viele unzerstörte Stärkekörner zu erkennen gibt.

Für den jedesmaligen Gebrauch löst man zunächst allemal 5 Theile von dem dicken Extract in 7 Theilen Wasser oder das weiche Extract in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser, verdünnt von der entstandenen dicken, chocoladeartigen und 1,18 bis 1,19 specif. Gewicht besitzenden Lösung allemal 1 Volum mit  $2\frac{1}{2}$  Volum Wasser und  $4\frac{1}{2}$  Volum Milch, erwärmt bis zur Blutwärme =  $+34$  bis  $36^{\circ}$  (keinenfalls höher) und lässt die nun fertige Suppe verzehren. Auch hier ist die schon angeführte sorgfältige Reinhaltung der Gefäße, Stöpsel und besonders der Gummisanger nicht dringend genug zu empfehlen.

Ein Kilogramm von der dicken chocoladeartigen und 1,18 bis 1,19 spec. Gewicht besitzenden Lösung beider Extracte liefert also  $6\frac{3}{4}$  bis 7 Liter und daher die Gesamtmenge der Extracte von den bearbeiteten Ingredienzen 100 bis 110 Liter fertiger

Suppe, bei deren Zubereitung noch zu bemerken ist, dass man die dicke zur Verdünnung mit Wasser und Milch bestimmte Lösung der Extracte nur auf 1, höchstens (im Winter) auf 2 Tage bereiten darf, weil sie bei längerer Aufbewahrung selbst im Keller sauer wird.

Die nach obiger Vorschrift aus dem Extract bereitete Suppe ist im Aussehen, Geruch und Geschmack ganz ähnlich der, wie man sie nach der Eingangs angegebenen Vorschrift direct erhält, und wird auch von den an diese Suppe gewöhnten Kindern ohne Anstand verzehrt, während Hirsch nach seinen Beobachtungen über ein von Liebe bereitetes und in den Handel gebrachtes ähnliches Präparat nicht dasselbe günstige Urtheil zu fällen vermag, welches in Flaschen abgegeben wird, die 265 Grammen enthalten, woraus nach Liebe's Vorschrift  $3\frac{1}{2}$  Liter Suppe hergestellt werden. Dasselbe hat die Consistenz eines sehr dicken fadenziehenden Syrups und 1,39 bis 1,40 specif. Gewicht, ist weit durchsichtiger und weit brauner gefärbt, schmeckt süsser, aber weniger milde und nicht mehlig, und ist sehr abweichend im Geruch. Die Lösung desselben in Wasser ist dünnflüssiger, weit klarer, braun gefärbt, verhältnissmässig stark färbend, und bildet nur einen geringen Absatz, worin unter einem Mikroskop keine unzerstörte Stärkekörner zu sehen sind, in welchem aber sehr zahlreiche Partikelchen durch Jod eine blaue Farbe annehmen und sich dadurch als chemisch noch unveränderte, aber zertrümmerte Stärkekörner herausstellen. (Es sieht also aus, als wenn Liebe die Digestion des Malzes und Mehls mit Wasser länger wie Hirsch fortsetzt, um eine weiter gehende Verwandlung der Stärke etc. und eben dadurch ein klareres und klarere Lösungen gebendes Extract zu erzielen, allein ungeachtet aller im Uebrigen angewandten Sorgfalt zum Nachtheil des Products.)

Gehe hat dagegen die Bereitungsweise seines *trocknen Extracts* nicht speciell mitgetheilt und in dem Drogenbericht nur angegeben, dass er dabei ganz nach Liebig's Vorschrift operire und dazu das beste ungarische kalt gewalzte Waizenmehl, Malz und Kali bicarbonicum verwende, mit welchen Materialien er also wohl ähnlich wie Hirsch verfahren dürfte, nur dass er die Verdunstung der Auszüge wahrscheinlich im Vacuo nicht bloss bis zur dicken Extractconsistenz sondern bis zur Trockne treibt. Er offerirt dasselbe unter dem Namen

*Mehlextract*, Liebig's Nahrungsmittel für Kinder und Reconvalescenten, und dürfte er beim Abgeben den Abnehmern zugleich auch wohl eine Gebrauchsanweisung einhändigen, welche dort nicht mitgetheilt worden ist. Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 157) hat sich bereits mehrere Pfunde von dem Extract verschafft, um dessen Werth practisch zu ermitteln, und er hat dabei Resultate erhalten, nach denen er sowohl in Betreff der excellenten Beschaffenheit und bequemen Anwendbarkeit, als in Rücksicht auf die Nährkraft und wohlthätigen physiologischen Wirkungen desselben aufs Höchste überrascht wurde.

Dieses trockne Mehlextract bildet eine sehr leichte, trockne, gelbliche, aus durchscheinenden bis durchsichtigen Flittern bestehende und leicht zerreibliche Masse, welche angenehm und milde süß an Malz erinnernd schmeckt, sehr leicht auf der Zunge zergeht, und sich eben so leicht in Wasser oder warmer Milch auflöst. Alle Kinder, bei denen er eine daraus bereitete Suppe anwenden liess, haben dieselben nicht verweigert, sondern anderen Suppen gegenüber mit Vorliebe verzehrt, und aus den Erfolgen, welche es bei Kindern, die nicht gedeihen wollten oder verfüttert waren, hervorbrachte, glaubt Hager folgern zu dürfen, dass sich diesem Präparate nicht allein ein grosser Ruf sondern merkantilisch auch eine grosse Zukunft eröffnen werde.

Dieses Präparat hat offenbar vor dem von Hirsch darin Vorzüge, dass es beliebig lange ganz unverändert aufbewahrt und noch bequemer und genauer zur Bereitung der Suppe angewandt werden kann.

*Extractum Carnis.* Das echte Liebig'sche *Fleischextract* von Fray-Bentos ist von Dr. R. Godeffroy (Zeitschrift des allgemeinen Oesterr. Apothekervereins X, 157) wiederum sorgfältig analysirt worden und hat er daraus erhalten:

Wasser	18,69 Procent
Aschengehalt	21,14
Verbrennliche Bestandtheile	60,16 "

Die relativen Gewichts-Verhältnisse fallen also zwischen die Grenzzahlen, welche Liebig (Jahresb. für 1866 S. 354) für das echte Fleischextract festgestellt hat. Nun aber hatte derselbe daneben entschieden gefordert, dass das Extract durchaus kein Chlornatrium enthalten dürfe, während Godeffroy (gleichwie Wittstein (Jahresb. für 1867 S. 381) in einem von Rauch sorgfältig und gewissenhaft in München bereiteten Extract) 2 Procent Chlornatrium fand, welches nach den Angaben von Deane & Brady (das. S. 386) jedoch wohl, wenigstens grösstentheils als *Chlorkalium* anzusehen seyn dürfte, wenigstens hat Godeffroy keine bestimmte Nachweisungen für Chlornatrium beigebracht.

Zu dieser Untersuchung des Liebig'schen Extracts war Godeffroy dadurch veranlasst worden, dass er ein Extract aus einer neuen Fabrik zu untersuchen und zu begutachten bekam, und dass er zur Vergleichung seiner Resultate desselben eine von dem Liebig'schen Extract selbst ermittelte Grundlage haben wollte.

Das neue Etablissement hat die Firma Benites et Co. zu Buenos Ayres in Gualaguaychu (Argentinische Republik) errichtet, das präparirte Extract wird in Fässern von verzinnem Eisenblech an den General-Consignatär in Brüssel versandt, hier von Depaire und Jouret genau chemisch geprüft, erst nach gefundener und bescheinigter Tadellosigkeit in Töpfe verpackt und dem Handel übergeben, und unterhält davon z. B. die Firma A. Moll in Wien bereits ein Engros-Lager. Bei einer sorgfältigen Analyse fand Godeffroy darin:

Wasser	16,92 Procent
Asche	19,07 „
Verbrennliche Bestandtheile	64,00 „

Ein 80procentiger Alkokol vermochte daraus 64,28 Procent aufzulösen, und in der Asche fand er (für das gesammte Extract berechnet) 2,8 Procent Chlornatrium, ohne aber auch hier sicher zu constatiren, dass es nicht Chlorkalium sey.

Die Resultate entsprechen folglich den Anforderungen von Liebig so vollkommen, wie man nur erwarten kann, und da das neue Extract ausserdem auch noch 1) weit billiger verkauft wird und 2) eine aus  $\frac{1}{4}$  Theelöffel voll davon mit 1 Tasse heissem Wasser bereitete Bouillon weit besser riecht und schmeckt, welche Vorzüge vor den Liebig'schen Extract Godeffroy der alleinigen Verwendung von Ochsenfleisch und Ausschliessung von Hammelfleisch für die Bereitung zuschreiben zu können glaubt, so zögert er nicht, das neue Extract allen Consumenten bestens zu empfehlen.

Ueber Godeffroy's Angaben hat Liebig (Annal. der Chem. und Pharmac. CLXII, 369 und Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins X, 229) berichtigende Erwidernngen folgen lassen. Zunächst erinnert er daran, dass er schon selbst einen Gehalt an Chlorkalium in seinem Extract aufgestellt habe, wie auch von Ref. vorhin schon nachgewiesen wurde, und dass in der Asche des Extracts wohl ein wenig Natron vorkomme, aber nicht in Gestalt von Chlornatrium. Dann erklärt Liebig ganz bestimmt, dass zu seinem Extract in Fray-Bentos nur Rindfleisch und kein Schafffleisch verwandt werde, und er sucht dieses auch mit dem Umstande klar zu legen, dass in der Fabrik zu Fray-Bentos täglich 400—500 Stück Rindvieh geschlachtet würden, und dass, wenn man statt dessen Schafe verwenden wolle, davon 7 bis 9000 Stück erforderlich seyn würden, welche dort gar nicht zusammenbringen wären, auch wegen des hohen Tagelohns gar nicht behandelt werden könnten, ohne das Extract durch einen zu hohen Preis unverkäuflich zu machen.

Liebig sagt ferner: „Bei Beurtheilung des Werthes eines Extractum Carnis ist Mancherlei in Betracht zu ziehen, was bei anderen industriellen Producten, die nicht zum Küchengebrauch oder als Arzneien dienen, kaum in Frage kommt; zum vollen Vertrauen gehört, dass man seinen Ursprung mit aller Sicherheit kennt und die Ueberzeugung gewonnen hat, dass nur reines Fleisch von gesunden Thieren verwendet und überhaupt mit der grössten Reinlichkeit und Gewissenhaftigkeit bei seiner Darstellung verfahren wird. Die Fray-Bentos-Gesellschaft hat keine Opfer gescheut, um in dieser Beziehung alle nur wünschenswerthe Bürgschaft darzubieten etc.“ Diese Aeusserungen haben nun von einem Hr. St. .... (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1870 S. 187) eine scharfe Entgegnung erfahren. Derselbe ist nämlich der Ansicht, dass die vorhergehenden Erörterungen von Liebig allerdings dem Text eines wissenschaftlichen Blattes angehörten, die letzteren

Aeusserungen aber denselben entweichten, weil sie in den Inseratentheile einer Zeitschrift gehörten. Dann fährt er fort: „Zugegeben, dass die Fray-Bentos-Compagnie diesen Anforderungen Genüge leistet, so kann doch Liebig damit nicht sagen, dass alle ihre Concurrenten diesen Anforderungen nicht eben so gut entsprechen könnten. Wir stehen ganz unabhängig da von der einen und anderen Unternehmung dieser Art und prüfen die im Handel auftauchenden Sorten von Fleischextract ohne Vorurtheil, könnten aber nicht sagen, dass wir unbedingt dem Fray-Bentos-Extract den Vorzug einräumen möchten. Dass die Fray-Bentos-Compagnie das Auftreten verschiedener Concurrenz-Etablissements nicht gerne sieht, ist ganz begreiflich, aber dieselben haben gewiss auch so gut die Berechtigung zur Existenz, wie jene. Ein Monopol vom lieben Herrgott hat sie doch gewiss nicht erhalten und ein anderes würde ihr nichts nützen, wenn sie es für die ganze Welt beansprucht. Wir bedauern daher diese Verirrung auf das dem Geheimnisswesen angehängte Gebiet der Reclame gerade um so mehr, als wir die Ersten sind, welche die hohen wissenschaftlichen Verdienste des greisen Forschers anerkennen.“

#### 9. Mucilagines. Schleime.

*Mucilago Gummi arabici.* Um diesen so häufig verwandten Gummischleim möglichst gegen Sauerwerden etc. zu schützen, hat es Rother (The Pharmacist and Chem. Record. Chicago. V, 7) zweckmässig befunden, ihn mit Glycerin zu versetzen, aber so, dass man dasselbe zuerst mit dem Wasser vermischt und nun erst das Gummi darin auflöst. Nach seiner Vorschrift vermischt man demnach 8 Fluid-Ounces Glycerin mit  $2\frac{1}{2}$  Pint Wasser und löst nun darin 24 Ounces Troy Gummi arabicum in Stücken auf. Das Glycerin beträgt dann  $\frac{1}{8}$  vom Gewicht des Schleims.

In einer späteren Abhandlung (am angef. O. p. 174) gibt Rothe an, dass man für die heisse Sommerzeit die Menge von Glycerin vermehren müsse, wenn sich der Schleim auch dann nicht verändern solle, nämlich zu 8 Fluid Ounces auf 16 Fl. Ounces Wasser und 12 Unzen Troy Gummi arabicum. Darin ist der Gehalt an Glycerin folglich ein doppelt so grosser.

#### 10. Pilulae. Pillen.

*Pilulae Ferri oxydulati.* Auf den Wunsch eines Arztes war Kirchmann (Archiv der Pharmacie CCI, 231) zu Garding im Schleswigschen schon vor 10 Jahren veranlasst worden, eine chemisch rationelle Vorschrift für Eisenoxydulpillen zu ermitteln, und ist ihm solches in der Art geglückt, dass die von ihm bereiteten Pillen allgemeiner begehrt werden und er sich dadurch veranlasst sieht die ermittelte Vorschrift mitzutheilen, welche ganz einfach darin besteht, dass man

120 Gran krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul

20 „ Magnesia usta und

15 Tropfen Glycerin

zu einer Pillenmasse verarbeitet und daraus 60 Stück Pillen formirt. Die Ingredienzen sollen sich sehr gut zu einer Masse verarbeiten, diese wiederum gut zu Pillen formiren und diese endlich auch vortrefflich mit Zucker candiren lassen.

Begreiflich setzen sich die ersten beiden Ingredienzen um in Eisenoxydul und in schwefelsaure Magnesia, welches letztere Salz bekanntlich eben so viel Krystallwasser bindet, wie der Eisenvitriol, in Folge dessen die Masse durch sich ausscheidendes Wasser nicht feucht wird (vielleicht bekommt auch dieses Salz nicht alles Wasser, indem das frei werdende Eisenoxydul gewiss auch Hydratwasser bindet. Uebrigens können die 20 Gran Magnesia nahe 140 Gran Eisenvitriol zersetzen, daher auch etwas Eisenvitriol unverwandelt bleibt). Das Glycerin verhindert nicht allein ein Austrocknen der Pillen, sondern es hüllt in Gemeinschaft mit dem Bittersalz auch das Eisenoxydul so ein, dass sich dasselbe nicht oxydirt, und die Pillen jahrelang unverändert bleiben. Daher konnten sie sich bei der Anwendung auch sehr zweckmässig erweisen.

*Pilulae ferri carbonici* Blaudii. Für diese Pillen gibt Schneider (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 65) die folgende Recept-Vorschrift:

R. Ferri sulphurici

Kali carbonici ana 15 Grammen

Tragacanthae 50 Centigrammen

Sacchari albi 1 Gramm

Glycerini 10 Guttas

Mucilaginis 10—12 Guttas

Pulv. Fabarum 2 Grammen.

Die beiden Salze werden fein zerrieben (das Ferr. sulphuric. doch wohl entwässert?), dann Zucker, Traganth, Glycerin und Mucilago innig eingemischt, das Gemisch 8 bis 10 Minuten lang ruhig gestellt, die dann feucht gewordene Masse tüchtig durchgearbeitet, bis sie plastisch geworden, nun das Bohnenmehl eingearbeitet und die Masse ausgerollt. Sollten bei grossen Mengen die letzten Abschnitte dazu zu hart werden, so genügt es, die Masse ohne jeden Zusatz aufs Neue im Mörser durchzustossen.

Eine Versilberung dieser Pillen kann sofort nach ihrer Formirung vorgenommen werden.

Van de Velde & Melckebeke (Journ. de Pharmacie d'Anvers XXVIII, 97—106) haben die Blaud'schen Pillen in ihrer theoretischen Bedeutung und in Betreff ihrer Bereitungsweise nach Chandron, Clarembaux, Mahieu, Denique, Creteur und Michiels auch kritisch abgehandelt, und finden nach ihren eigenen Erfahrungen die folgende Vorschrift dazu allen theoretischen und practischen Anforderungen am entsprechendsten:



R. Ferri sulphur. cryst.	180	Grammen
Natri bicarbonici	110	"
Aquae	15	"
Glycerini	5	"
Mellis	35	"
Tragacanth. pulv.	2	"
Gummi arab. pulv.	25	"

M. f. massa pil. ex qua formentur Pil. ponderis 0,025 Grm.

Man soll dazu das Wasser und Glycerin in einem geeigneten Gefässe auf einem Wasserbade von  $+100^{\circ}$  erhitzen, dann die beiden pulverisirten und vermischten Salze zu kleinen Portionen nach einander und unter Umrühren hineinschütten und, wenn sich keine Kohlensäure aus der Masse mehr entwickelt, derselben vom Wasserbade entfernt zunächst den Honig und darauf die Gummipulver incorporiren etc.

Der krystallisirte Eisenvitriol und das Natron bicarbonat stehen allerdings ganz nahe in dem Atomverhältniss, dass sie sich bei der besagten Behandlung gerade auf umsetzen in  $\text{Fe}\bar{\text{C}}$ ,  $\text{Na}\bar{\text{S}}$  u.  $\bar{\text{C}}$ , aber warum alle solche weitläufigen Künsteleien und überflüssigen Zusätze? Aus einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen entwässertem und zu einem weissen Pulver zerriebenen schwefelsauren Eisenoxydul =  $\text{Fe}\bar{\text{S}}$  und fein geriebenem Natronbicarbonat =  $\text{Na}\bar{\text{C}}^2\bar{\text{H}}$ , welche nahe gleichen Atomen entsprechen, hat Ref. mit wenig Mel crudum immer ohne sichtbare wechselseitige Einwirkung eine schöne und vortrefflich formbare hellgelbliche Pillenmasse erhalten, welche seiner Ansicht nach allen Anforderungen entspricht, und welche für jede Ordination augenblicklich hergestellt werden kann, wenn man die Materialien richtig präparirt vorrätig hält.

*Pilulae Kreosoti.* Zur inneren Anwendung des Kreosots in Gestalt von Pillen werden im „Journ. de Pharmac. d'Anvers XXVIII, 86“ die folgenden beiden Formeln zur Wahl verstellt:

R. Kreosoti	1	Gutt.
Pulv. Saponis	0,25	Grammen
Micae panis	0,20	"
Lycopodii	0,05	"

M. f. Mass. pil. ex qua formentur 6 pil.

Das Seifenpulver lässt sich leicht und innig mit dem 1 Tropfen Kreosot vereinigen und mit den Brodkrumen etc. erhält man dann eine gute plastische Masse. — Und

R. Kreosoti	3	Gutt.
Micae panis	0,60	Grammen
Lycopodii	0,06	"
Mucil. Tragacanthae q. s.		

M. f. pil. Nro. 6.

## II. Pulveres. Pulver.

*Pulvis radices Althaeae.* Ein von Salzer (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 346) aus einer Drogenhandlung bezogenes

Pulvis grossus Althaeae machte sich schon durch seine specifische Schwere verdächtig und stellte die in Folge dessen vorgenommene Prüfung eine Verfälschung desselben mit 40 bis 50 Procent Schwespath <sup>(1)</sup> heraus.

*Pulvis Ipecacuanhae.* In den „Proceedings of the Americ. Pharmac. Association XIX, Philadelphia 1872 p. 335“ lesen wir, dass ein schlechtes und wenig wirksames *Ipecacuanhapulver* mit Brechweinstein vermischt und dadurch kräftiger wirkend im Handel vorgekommen ist. Es ist wohl nur nöthig, auf einen solchen Betrug aufmerksam zu machen, indem er leicht entdeckt wird, wenn man das Pulver mit Wasser behandelt und dem Filtrat dann Schwefelwasserstoff zufügt.

## 12. Sapones. Seifen.

Ueber die Beschaffung einer zur Bereitung des *flüssigen Opodeldocs* und des *Seifenspiritus* geeigneten Seife ist von Barkhausen (Archiv der Pharmacie CCI, 289—299) eine Reihe von Versuchen angestellt worden.

Die Ursache der gewöhnlichen Uebelstände bei diesen beiden Präparaten, nämlich dass sie mehr oder weniger gelatiniren, trübe werden, weisse Ausscheidungen hervorbringen und dann durch Erwärmen und Filtriren unrichtig beschaffen werden, glaubt Barkhausen in der Verwendung einer Natronseife, zu deren Verfertigung auch wohl ein festes Fett angewandt worden seyn kann, suchen zu müssen, und wurde er dadurch zu der Annahme veranlasst, dass sich vielleicht die käufliche schmierige Kaliseife dazu zweckmässig werde verwenden lassen, kam aber bald davon zurück, als er gefunden hatte, dass auch auf dieselbe, wegen ihrer ungleichen Bereitung aus verschiedenen Fettarten etc. kein Verlass existire, und schritt daher zu einer Reihe von Versuchen ihrer Selbstbereitung, woraus er die folgenden Thatfachen und Schlüsse aufstellt:

1. Kalilauge und Natronlauge können durch kohlen-saures Alkali nicht von dem darin gelösten Kalk befreit werden, während dies bei allen Concentrationsgraden vollständiger durch eine Seifenlösung erfolgt, daher sind alle mit einer Kalilauge, woraus der Kalk nur durch kohlen-saures Kali ausgefällt worden war, bereiteten Seifen kalkhaltig. Die Lösung einer solchen Seife kann wohl klar erscheinen, wenn sie sich der Concentration eines Seifenleims nähert, aber beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung durch sich ausscheidende Kalkseife trübe.

2. Zieht man das käufliche trockne Kalihydrat mit Alkohol aus, so erhält man in der geklärten Flüssigkeit eine Lösung von reinem Kali, und lässt sich eine solche Lösung bei  $+100^{\circ}$  in fast allen Verhältnissen mit Provenceröl klar mischen; aber diese Lösungen sind keine vollständige chemische Verbindungen, indem sich

darin ausser gebildeter Oelseife auch noch freies Kali und unverseiftes Oel nachweisen lässt.

3. Die Sättigungscapacität der Fettsäuren für Kali und Natron ist bei Gegenwart von Alkohol geringer als bei Gegenwart von Wasser, und kann daher bei Gegenwart von Alkohol von einer Sättigungscapacität nur dann die Rede seyn, wenn man absoluten Alkohol als Lösungsmittel anwendet. Bei Anwendung von 90procentigem Alkohol variirt dieselbe merklich nach der Menge des zugesetzten, resp. bei mässiger Wärme mit der Seife verdunsteten Alkohols. Sehr deutlich lässt sich dieses nachweisen, wenn man 90procentigen Alkohol bei  $+30$  bis  $35^{\circ}$  mit der Seife digerirt, indem in diesem Falle die Seife das Wasser aus dem Alkohol bindet und vorwiegend Alkohol abdunstet.

4. Um die Sättigungscapacität der Fettsäure für Kali und Natron bei Gegenwart von Wasser, welche grösser ist als die bei Gegenwart von Alkohol, zu erfahren, ist es umgekehrt nöthig, den Alkohol zu entfernen. Die in 100 Theilen Provenceröl vorhandene Fettsäure bindet bei Gegenwart von Wasser 18,5 Theile Kali, dagegen die in 100 Theilen Rüböl enthaltene Fettsäure unter denselben Umständen nur 16,5 Theile Kali. Bei Gegenwart von Alkohol binden diese Fettsäuren 2 bis 3 Theile Kali weniger. Bei Darstellung der wässrigen Seifen hat der Alkohol den Zweck, ein reines Alkali darzustellen und durch innige Berührung zwischen Fettsäure und Alkali den Verseifungsprocess zu beschleunigen.

5. Die mit Wasser bereiteten Seifen werden durch Alkohol in der Weise zersetzt, dass ein Theil des Alkali's frei wird und ein saures fettsaures Alkali entsteht. Der Grad dieser Zersetzung richtet sich nach der Stärke des Alkohols. Im Seifenspiritus und im flüssigen Opodeldoc haben wir also freies Alkali neben saurem fettsauren Alkali, welches letztere eine der unvermeidlichen Ursachen der Trübung und Abscheidung von Sternchen im festen Opodeldoc seyn kann.

6. Aehnlich wie durch Alkohol, wird auch die mittelst Wasser mit 18,5 Procent bereitete Provencerölseife durch anhaltendes Trocknen bei  $+100^{\circ}$  zersetzt.

7. Die Sättigungscapacität der Fettsäuren für Kali und Natron lässt sich mit Hülfe titrirter Lösungen der reinen Alkalien und Prüfung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid (welche bekanntlich mit ungebundenem Alkali einen gelben Niederschlag gibt) genau verfolgen und bietet sie vielleicht eine brauchbare Prüfungsmethode auf Verfälschung fetter Oele.

Um aus diesen Thatfachen in der pharmaceutischen Praxis einen Nutzen für die Bereitung des Seifenspiritus und des flüssigen Opodeldocs zu ziehen, glaubt Barkhausen in folgender Art verfahren zu können:

Um ganz sicher zu seyn, eine Seife zu erzielen, deren Lösung in Alkohol selbst bei bedeutender Winterkälte nicht gelatinirt, wähle man *Rüböl* zur Verseifung. Man löst nun Kalihydrat in möglichst wenig Alkohol, lässt absetzen und erwärmt von der ge-

klärten Lösung eine 16,5 Theile reines Kali enthaltende Menge mit 100 Theilen Rüböl auf dem Wasserbade, bis dieses Oel gelöst ist. Durch weitere Digestion mit Wasser bis zur gänzlichen Entfernung des Alkohols und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erfolgt die Verseifung dann ganz vollständig. Eine passende und der käuflichen Schmierseife ähnliche Consistenz bekommt die Seife, wenn man sie auf 300 Procent des angewandten Rüböls verdampft; in diesem Falle enthalten 100 Theile der Seife die Fettsäure aus 33,3 Theilen Rüböl, und da sich der Werth einer Seife nach der Menge der darin enthaltenden fetten Säure abschätzt, so würden 2 Theile derselben annähernd gleichwerthig seyn mit 1 Theil spanischer Seife, welche jetzt zur Bereitung von Seifenspiritus und flüssigem Opodeldoc dient.

Auf diese Weise bleibt die bisherige Art der Bereitung beider Präparate in so fern unangetastet, als sich wieder eine nicht unerhebliche Menge von freiem Alkali in denselben befindet; erfüllt das letztere aber keinen medicinischen Zweck, und findet die mit Wasser bereitete Kaliseife in Substanz keine andere Anwendung als zur Lösung in Alkohol, so lässt sich die Bereitung von Seifenspiritus und flüssigem Opodeldoc dahin modificiren, dass man 100 Theile Rüböl mit 15 Theilen Kali in alkoholischer Lösung zunächst bei  $+100^{\circ}$  mischt; die vollständige Bindung der Fettsäure vollzieht sich nach Zusatz der vorgeschriebenen Menge von Alkohol in etwa derselben Zeit und bei derselben Temperatur, welche man jetzt zur Lösung von spanischer Seife gebraucht. Bei dem Seifenspiritus empfiehlt es sich, das Wasser nach zuvor geschehener Lösung des Oels zuzusetzen, da dasselbe die vollständige Verseifung befördert und das Verdampfen des Alkohols verhindert. 100 Theile Rüböl entsprechen nach obiger Angabe 300 Theilen Kaliseife in Substanz oder 150 Theilen spanischer Seife. Diese Methode der Bereitung von Seifenspiritus und flüssigem Opodeldoc ist insofern der Anwendung von Kaliseife in Substanz aus dem Grunde vorzuziehen, weil man nicht nöthig hat, den Alkohol zu verjagen, um ihn nachher wieder zuzusetzen. Bei 15 Theilen Kali auf 100 Theile Oel hat man doch ein wenig freies Alkali in der Lösung, aber Barkhausen räth doch, nicht erheblich weniger Kali anzuwenden, weil man sonst Gefahr läuft, in der Lösung unverseiftes Fett zu behalten, welches dieselbe in der Kälte trüben würde.

(Bei dieser sinnreichen Bereitungsweise dürfte noch wohl nicht vergessen werden, dass beide Präparate auch das aus dem Oel bei seiner Verseifung auftretende Glycerin enthalten, welcher Gehalt bei Anwendung von spanischer Seife nicht stattfindet, darin aber wohl gar keine nachtheilige Bedeutung haben dürfte. Und im Uebrigen erinnert Ref. an die im Jahresberichte für 1871 S. 418 über den festen Opodeldoc gemachten Bemerkungen).

Rimington (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 682) und Sayre (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. II, 529) erklären die gewöhnlich von Pharmacopoen zur Bereitung von flüssigen

Arzneiformen (*Opodeldoc liquidum*, *Spiritus saponatus* etc.) vorgeschriebene *Castille-Seife* (*Sapo hispanicus* s. *alicantinus*) für ganz ungeeignet, weil jene Formen damit beim Kälterwerden nicht flüssig und klar bleiben, was bekanntlich darin seinen Grund hat, dass jene Seife für den Handel nicht mehr aus reinem Olivenöl, sondern zugleich sehr wechselnd zugleich mit anderen, viel mehr starre Fettsäuren enthaltenden Fetten bereitet wird, so dass gar kein Verlass mehr darauf ist. Dagegen empfehlen beide sehr entschieden dazu eine mit Ricinusöl bereitete Seife, welche nach Sayre leicht erhalten wird, wenn man das Ricinusöl mit kaustischer Natronlauge kocht, bis es damit einen dicken und fadenziehenden Seifenleim erzeugt hat, diesen durch Kochsalz zersetzt und die sich dadurch abscheidende Seife in bekannter Art gewinnt.

Nach Rimmington besitzt diese Seife eine hell gelblich weisse Farbe, trocknet leicht, kann leicht gepulvert werden und wird in der Luft nicht feucht. Das Scharfe des Ricinusöls ist darin nicht mehr vorhanden, ob sie aber noch purgirend wirkt und also auch zum inneren Gebrauch fähig ist, überlässt er weiteren Versuchen, aber zum äusseren Gebrauch gibt sie mit *Spiritus* etc. flüssige und auch in der Kälte flüssig bleibende Arzneiformen. Das Letztere hat auch Sayre gefunden und empfiehlt er sie dazu ganz besonders, wie solches nach einer von Maisch hinzugefügten Notiz auch schon Clarke gethan hat.

Wer die oben genannten Präparate gut und haltbar haben will, muss jedenfalls die Seife selbst dazu bereiten und ein Oel verwenden, welches so wenig wie möglich starres Fett und namentlich kein Stearin enthält. Das theure Ricinusöl mochte Ref. dazu aber gerade nicht empfehlen.

*Sapo Olei jecoris Aselli cum Calce.* Diese im vorigen Jahresberichte S. 443 besprochene Seife soll nach De Renzi (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 53) nicht allein reicher an Leberthran, sondern auch immer von constanter Zusammensetzung erhalten werden, wenn man 40 Theile Kalkhydrat mit 100 Theilen Wasser auf 100 Theile Leberthran in der Wärme einwirken lässt und die schliesslich sich daraus erzeugende mellagoähnliche Masse durch ein mehrtägiges Trocknen bis zur Pillenconsistenz bringt. Derselbe lässt dann aus allemal 5 Gramm des Präparats 8 Pillen formiren und dieselben pro Tag verschlucken, wodurch er sehr günstige Erfolge erzielt haben will.

*Spiritus saponatus* wird nach Oster (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 252) rasch und schön bereitet, wenn man zuerst die Seifenspäne in einer genau tarirten Schale mit der vorgeschriebenen Menge von Wasser zu einem dicken Brei auflöst, das dabei verdampfte Wasser ersetzt, nun den vorgeschriebenen *Spiritus* zufügt und durchrührt, wobei sich der Seifenschleim schnell auflöst. Darauf wird ein kleiner Verlust an *Spiritus* ergänzt, ein wenig *Oleum Palmae rosae* zugefügt, absetzen gelassen und filtrirt (Vergl. den Artikel „Sapones“ S. 503.)

## 13. Syrupi. Syrupe.

*Syrupus Althaeae.* Dieser Syrup soll nach Waldschütz (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1872 S. 238) immer glanzhell ausfallen, wenn man die Althäwurzel vor der Maceration mit kaltem Wasser abspült.

*Syrupus Rubi Idaei.* Für die Erzielung eines schönen *Himbeersyrups* gibt Bayer (Pharmac. Central-Anzeiger 1872 S. 138) das folgende eigenthümliche Verfahren an:

Die gereinigten Himbeeren werden im steinernen Mörser zerquetscht, der Brei mit 5 Proc. Zucker versetzt, bei  $+20^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  gähren gelassen, dann durch ein Haarsieb abcolirt, die rückständige Körnermasse gepresst, der abgepresste Saft mit dem abcolirtem Saft vermischt, der nun pektinfreie Saft eine Nacht über sedimentiren gelassen, dann klar abgegossen und mit etwas abgerahmter Milch kräftig durch einander geschüttelt. Die Säure in dem Saft coagulirt nun den Käsestoff der Milch, und das Coagulum schliesst die in dem Saft schwebenden und ihn trübenden Substanzen so ein, dass er nicht filtrirt zu werden braucht, sondern schon durch ein Colatorium völlig klar abläuft, worauf dann 5 Theile des klaren Saftes, mit 8 Theilen Raffinadezucker l. a. behandelt, einen schönen Syrup liefern. Hierbei rath Bayer, den Zucker in kleinere Stücke zu zerschlagen und ihn dann mit dem Saft rasch und nur etwa bis zur klaren Syrupbildung zu erhitzen, weil der Syrup sonst sowohl durch längere kalte Berührung des Zuckers mit dem Saft, als auch durch längeres Kochen weniger süss ausfalle (offenbar weil durch die Säure des Safts der Rohrzucker mehr oder weniger in den weniger süssen Traubenzucker übergeht).

Den durch Flanell klar colirten Syrup bringt Bayer erst nach völligem Erkalten in trockne Flaschen, füllt dieselben damit ganz an und schliesst die Oeffnung mit einem Paraffinguss anstatt mit Korken. Der Syrup bleibt dann jahrelang unverändert. Will man ihn aber mit Korken einschliessen, so empfiehlt Bayer, den Syrup in kleine Flaschen zu vertheilen, weil sich bei längerer Aufbewahrung doch in Folge einer langsamen Gährung so viel Kohlensäure bilde, dass ein grösseres Gefäss dadurch leicht platzen könne, wie es ihm einmal mit 80 Kilogramm in einem grünen Schwefelsäure-Ballon gegangen sey, welcher Risse bekommen hatte, durch welche die 160 Pfund Syrup allmählig ausgeflossen und vom Erdboden im Keller eingesogen worden waren.

Die neue Pharmacopoea germanica fordert von einem echten *Himbeersyrup*, dass er seine schöne *rothe* Farbe beim Durchschütteln mit der halben Volummenge Salpetersäure (von 1,185 spec. Gew.?) nicht in *Gelb* verwandele, welche Farbenveränderung sie also wohl dem künstlichen mit Anilinroth gefärbten Syrup zuzuschreiben scheint. Die vorgeschriebene Probe ist eine von den mehreren, welche von Hager (Jahresb. für 1867 S. 400) zur Un-

terscheidung des echten von dem künstlichen Syrup angegeben worden ist, und scheint man mit ihr gerade diejenige getroffen zu haben, welche ein Ungenannter (Bunzl. Pharmaceutische Zeitung XVII, 473) als nicht stichhaltig befunden hat, indem derselbe einen echten und selbstbereiteten Syrup in der erwähnten Art mit Salpetersäure sich ebenfalls gelb färben sah. Dagegen fand er die Probe von Barnbeck (Jahresb. für 1867 S. 401) mit Aether völlig bewährt, der bekanntlich von echtem Himbeersyrup nicht, aber durch den künstlichen roth gefärbt wird. Im Uebrigen erinnert Ref. daran, dass uns zur Unterscheidung des echten von dem falschen Syrup noch mehrere andere weiter beweisende und daher beachtenswerthe Proben vorliegen, sowohl von Hager und Barnbeck, als auch von Himmelmann (Jahresb. für 1867 S. 401 und für 1868 S. 425) und von Vandevyvere (das. für 1869 S. 424), und welche man daher der mit Aether noch hinzufügen kann, um ein sicheres Urtheil zu bekommen und Verkäufer nicht unbegründet anzuklagen, wie es dem Ungenannten selbst mit der Salpetersäure-Probe ergangen ist. Schliesslich wünscht derselbe eine Ermittlung der Umstände, unter welchen die Salpetersäure-Probe richtig seyn könnte.

Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 338) bemerkt dazu, dass die Salpetersäure-Probe doch eine sehr einfache und practische sey, weil der echte Syrup dabei seine Farbe behalte, der mit Anilinroth gefärbte dagegen sofort entfärbt werde, dass ferner, wenn später auch eine Entfärbung des echten Himbeersafts eintrete, eine solche Erscheinung mit der Probe nichts zu thun habe, und dass ein Syrup, der sich schon einige Augenblicke nach der Vermischung mit Salpetersäure entfärbe, zu wenig Himbeersaft enthalte.

Diesem nach will es aussehen, als wenn der Ungenannte das Verhalten des Himbeersyrups mit der Salpetersäure erst nach einer gewissen längeren Zeit abgeurtheilt hätte, und läge darin eine Antwort auf den von demselben am Schluss geäusserten Wunsch.

In der „Leipz. Apotheker-Zeitung VII, 175“ lesen wir: Endlich ist einmal der Himbeersaftschwindel in die unrechten Hände gefallen. Es ist bekannt, dass derjenige Himbeersaft, welcher in den Kohlensäuren Buden verschenkt wird, in der Regel nie Himbeeren gesehen hat, im günstigsten Falle ist es ein mit vegetabilischen Farben gefärbter und mit Weinsäure und Himbeeräther genussfertig gemachter Zuckersaft, während einige Pessimisten sogar noch Traubenzucker darin vermuthen, abgesehen von unvermeidlichem Fuchsin, von dem man auch noch diejenige Sorte nimmt, welche Arsenik enthält. In Karlsruhe kam vor Kurzem ein derartiger Fall vor das Schöffengericht und das *Corpus delicti* in Gestalt eines von dem Gerichtschemiker aus derartigem Himbeersaft dargestellten Arsenikspiegels war in der Verhandlung ausgelegt; die Verkäufer wiesen zwar nach, dass ihnen die Gefährlichkeit des fraglichen Himbeersafts nicht bekannt gewesen sey, und war es wohl diesem Einwande hauptsächlich zu verdanken, dass sie nur eine geringe Geldstrafe erhielten.



Auch ist nach dem „Pharmac. Central-Anzeiger 1872 S. 171“ in den Nürnberger Schenklokalen künstlicher Mineralwasser künstlicher und namentlich mit Anilinroth gefärbter Himbeersyrup gefunden und mit einer namhaften Geldbusse bestraft worden.

*Syrupus Rubi Idaei artificialis.* In der „Bunzl. Apotheker-Zeitung XVII, 257 werden die beiden folgenden Vorschriften zu einem künstlichen *Himbeersyrup* mitgetheilt, welche Ref. hier vorlegt, um Revisoren etc. darauf aufmerksam zu machen. Nämlich

a) Vom Apotheker Liebich in Bunzlau, welcher 10 Grammen *Citronensäure*, 10 Grammen *Aqua Rubi Idaei octupla*, 60 Grammen *Succus Cerasorum*, 500 Grammen *Syrupus simplex* und 1 Tropfen *Himbeeräther* mit einander vereinigt. Und

b) Vom Apotheker Range in Schwerin, welcher 7½ Kilogrammen *Syrupus simplex*, 2½ Kilogrammen *Syrupus Rubi Idaei*, 100 Grammen *Acidum citricum*, 100 Grammen *Spiritus Rubi Idaei* und 20 bis 30 Tropfen einer Lösung von *Anilin* (soll wohl „Anilinroth“ heissen) mit einander vereinigen lässt.

Ohne Nennung der Verfasser sind ferner noch folgende 2 Vorschriften in der genannten Zeitung S. 307 mitgetheilt worden:

1) Man kocht 10 Loth Blaubeeren mit 3 Loth Weinsäure und der nöthigen Menge von Wasser zu 6 Pfund Colatur ein, lässt diese einige Zeit stehen, bereitet nun damit und mit 10 Pfund Zucker einen Syrup und versetzt diesen mit 2 Loth Himbeerspiritus.

2) Man löst 10 Grammen gereinigte Pottasche in 5000 Grammen Wasser, macerirt damit eine Nacht über 80 Grammen der von Kelchen befreiten Stockmalvenblüthen, colirt, löst in der erhitzten Colatur 100 Grammen Citronensäure auf, filtrirt nach dem Absetzen und Klären, beereitet aus dem Filtrat mit Zucker im Verhältniss wie 5 : 7,5 einen Syrup und aromatisirt denselben beliebig mit Himbeerspiritus und echtem Himbeersyrup.

*Syrupus Violarum.* Wie es scheint, so erstreckt sich die neue Industrie einer künstlichen Bereitung von Zuckersäften mit Anilinfarben nicht bloss auf die des Himbeersyrups, sondern auch auf die des *Veilchensyrups* mit Anilinblau. Ob ein solcher künstlicher Veilchensyrup bereits wirklich vorgekommen, ist in der „Leipziger Apotheker-Zeitung VII, 22“ nicht bestimmt gesagt, es scheint dieses aber doch der Fall zu seyn, indem in derselben mitgetheilt wird, dass Loquens, in Folge von Streitigkeiten einiger Fabrikanten von Liqueuren, Himbeersaft und Veilchensaft, veranlasst worden sey, aus einer Infusion von der Veilchenwurzel (*Radix Iridis*) mit Zucker und Anilinblau einen Syrup herzustellen und dabei ein Product erhalten habe, welches schwer von einem echten Veilchensyrup zu unterscheiden gewesen wäre, zumal die Reaction des Chlors auf Anilinblau und auf das Blau der Veilchenblumen sich ziemlich gleich gestalte. Weitere Unterscheidungszeichen sind nicht angegeben worden, würden aber sehr erwünscht seyn.

14. *Tincturae. Tincturen.*

*Tinctura Opii simplex et crocata.* In der „Leipziger Apotheker-Zeitung VII, 127“ wird auf eine wohl von allen achtungen Praktikern beobachtete Trübung aufmerksam gemacht, welche diese beiden Tincturen absetzen, wenn man sie im kühlen Keller aufbewahrt, aber nicht, wenn man die Standgefässe mit denselben an Orte von gewöhnlicher Zimmertemperatur stellt, und es wird die Erfahrung daran geknüpft, dass jene Trübung wieder verschwindet, wenn man das Standgefäss von dem kühlen Platz an den wärmeren bringe, und dass man demnach ein grosses Versehen begehe, wenn man jene Trübung abfiltrire, wie solches meist zu geschehen pflege.

Shryock („American Journ. of Pharmacy“ Ser. II, 160) hat aus 50 Ounces Troy eines Opiums, welches 13,21 Procent Morphin enthielt, die *Tinctura Opii* (simplex?) nach Vorschrift der Pharmacopoe für die Vereinigten Staaten bereitet, dann den Opium-Rückstand untersucht und gefunden, dass von den 3171 Grains Morphin, welche die 50 Ounces Opium enthielten, noch 13 Grains ( $\frac{2}{5}$  Proc.) unausgezogen verblieben waren.

*Tinctura Opii crocata nova.* Die bisher befolgten und wohl-bekannten Vorschriften zu dem berühmten *Laudanum liquidum Sydenhami* findet Delieux de Savignac (Journ. de Pharm. d'Anvers XXVIII, 54) unrationell und nicht mehr zeitgemäss, und sucht er auf seine und Anderer Erfahrungen ein zweckmässigeres Bereitungs-Verfahren zu gründen und der Aufnahme zu empfehlen.

Zunächst zieht er es vor, nicht mehr gepulvertes Opium, sondern, wie bereits die Belgische Pharmacopoe etc. angenommen haben, Opiumextract dazu anzuwenden und dann jedenfalls sowohl in diesem wie in jenem, wenn man davon nicht ablassen wolle, den Gehalt an Morphin festzustellen. Diese Ansicht gründet er auf Resultate, welche schon früher Pasquier bei einer vergleichenden Prüfung des rohen Opiums und des daraus bereiteten Extracts auf Morphin erhalten hatte, indem derselbe aus einem Opium mit 4,3 Proc. Morphin 68 Proc. Opiumextract von 6,32 Proc. Morphin, und aus einem anderen Opium mit nur 3,73 Proc. Morphin dagegen nur 45 Proc. Opiumextract von sogar 8,29 Proc. Morphin erhalten habe.

Dann zeigt der Verf. durch specielle Versuche, dass die Gerbsäuren sowohl in den Nelken, als auch besonders in dem Zimmt einen gewissen Theil der Opiumbasen ausfällen und demnach dem fertigen Präparate entziehen, sowohl wenn man alle Ingredienzen gemeinschaftlich mit dem vorgeschriebenen Wein extrahirt, als auch wenn man sie gesondert auszieht und die filtrirten Auszüge dann mit einander vermischt, in welchem letzteren Falle man die Ausfällung sofort erfolgen und sich auch nach mehreren Filtrationen wiederholen sieht. Wegen des ungleichen Gehalts an Gerbsäure ist diese Abscheidung am stärksten mit der *Cassia lignea*,

dann mit der *Cassia cinnamomea* und am wenigsten mit dem wahren *Cinnamomum ceylonense*, so dass man wenigstens den letzteren wählen müsse, wenn man von der bisher üblichen Bereitung nicht abgehen wolle. Inzwischen ist der Verf. der Ansicht, dass Sydenham sein Präparat durch die Nelken und den Zimmet nur habe aromatisiren wollen, und er hält es daher für zeitgemäss, dieselben durch Nelkenöl und Zimmetöl zu ersetzen, nämlich in der folgenden Art:

Man tränke 34 Grammen trocknen Safran mit 20 Tropfen ceylonischem Zimmetöl und 20 Tropfen Nelkenöl, extrahire denselben dann mit einer zweckmässigen Menge von Malaga, löse in dem abgepressten Auszuge 67 Grammen Opiumextract von festgestelltem Morphingehalt und filtrire. Das Präparat soll dann 1000 Grammen betragen, wonach die Menge von Malaga zum Extrahiren leicht zu ermässigen ist. Von den Opiumbasen des Opiumextracts wird dann nichts ausgefällt.

Bei Annahme dieses Verfahrens kann selbstverständlich eine andere beliebige Concentration und auch ein zweckmässigerer Wein gewählt werden.

*Tinctura Rhei agnosa.* Die im vorigen Jahresberichte S. 436 nach Fischer mitgetheilte Vorschrift zur Bereitung dieser Tinctur ist von Mirus (Archiv der Pharmacie CXCI, 222) geprüft und nicht allein vortrefflich befunden worden, sondern derselbe hat auch gezeigt, dass man bei gleicher Operationsweise die Indicienzen so abändern kann, dass sie sich mehr den Forderungen der Pharmacopoe nähern, und man doch eine schöne Tinctur bekommt, welche in einem nur zu  $\frac{1}{4}$  gefüllten Glase im täglich gut geheizten Wohnzimmer nach 9 Wochen (wo Mirus seine Erfahrung dem Druck übergab) noch völlig klar und unverändert war. Die genannte Abänderung besteht nämlich darin, dass er den (bekanntlich von der Pharmacopöa borussica gar nicht vorgeschriebenen) Borax weglässt, 12 Theile Rhabarber mit 3 Theilen Kali carbonicum, 6 Theilen höchst rectificirtem Weingeist, 17,5 einfachem Zimmetwasser und 88,5 Theilen siedendem destillirten Wasser in der von Fischer angegebenen Art behandelt und dadurch 95 Theile einer filtrirten Tinctur erzielt, in welcher das Verhältniss der Rhabarber = 1 : 8 ist (nach Fischer = 1 : 10), und worin 6 Theile Weingeist vorkommen, während darin nach Fischer 12 Theile desselben enthalten seyn würden, und nach der Pharmacopoe davon nur etwa 3,55 Theile vorhanden seyn dürften.

Zufolge der im vorigen Jahresberichte besprochenen Verhandlungen kann leicht eingesehen werden, dass eine genau nach Fischer's Vorschrift dargestellte Tinctur vortrefflich haltbar seyn muss, einerseits weil der viele Alkohol die das Verderben begründenden und für die Tinctur gleichgültigen Körper ausfällt, und anderseits weil der viele Alkohol darin bleibt, so dass das Präparat vielmehr wenigstens als eine *Tinctura vinosa*, als wie eine

Tinctura aquosa zu betrachten ist. Mirus hat nun schon gefunden, dass man dabei mit der Hälfte des Alkohols ein ähnliches Resultat erlangt, und er will noch Versuche machen, ob man dabei nicht mit einer der Pharmacopoe entsprechenden Menge davon dasselbe erzielen kann. Hierbei kann bemerkt werden, dass die grössere Menge von Alkohol, welche zur Ausfällung der nachtheiligen Körper als durchaus nothwendig befunden werden sollte, von dem Filtrate ja bis zur gesetzlichen Menge wieder abdestillirt werden könnte.

Ueber diese Bereitungsweise hat nun Schweikert (Archiv der Pharmac. CCI, 53) mehrere Einwürfe ausgesprochen, welche darauf zurückkommen, dass sie von der Vorschrift mehrfach abweiche, auf deren möglichst genaue Innehaltung er einen besonderen Werth legen zu müssen glaube. Diese Abweichungen bestehen darin 1) dass der Borax weggelassen werde (von der neuen Pharmacopoea germanica wird derselbe wieder zuzusetzen verlangt), 2) dass die Rhabarber mit heissem Wasser infundirt werden soll, und 3) dass ein zu grosser Gehalt an Alkohol hinein komme. Dagegen hat Schweikert in seiner Praxis seit Jahren ein völlig befriedigendes Resultat erzielt, wenn er die Tinctur ganz vorschriftsmässig bereitete und dann zu ihrer Aufbewahrung die sogenannte Appertsche Conservirungs-Methode in Anwendung brachte. Er lässt nämlich die regelrecht hergestellte Tinctur 1 Tag lang sedimentiren, filtrirt sie völlig klar durch ein gut durchlassendes, sogenanntes Filzpapier, füllt damit nun je nach der Menge und grösseren oder geringeren Anforderungen 4 Unzen fassende oder kleinere Gläser ganz an, stellt diese Gläser offen auf eine Schicht Stroh oder Heu in einem zweckmässigen Kochgeschirr, umgibt sie darin mit Wasser und erhitzt dieses zum Sieden. Nachdem sie dann etwa 10 Minuten lang gestanden haben, nimmt er sie heraus, verschliesst sie noch heiss mit einem Kork möglichst luftdicht und verpicht sie in flüssigem Flaschenpech. In dieser Art bereitet und eingeschlossen zeigte die Tinctur selbst nach 12 bis 14 Monaten in den Gläsern nicht die geringste Veränderung, auch blieb die Tinctur nach dem Oeffnen eines Glases noch mehrere Wochen lang klar und gut.

Schweikert empfiehlt überhaupt die Appertsche Aufbewahrungsweise bei allen dem Verderben unterworfenen pharmaceutischen Präparaten, welche ein Erhitzen vertragen können, wie z. B. bei Infusum Sennae compositum, Acetum Rubi Idaei, allen wenig gangbaren und leicht gärenden Syrupen etc. in Anwendung zu bringen, indem er dabei dieselben Vortheile wie bei der Tinctura Rhei aquosa erreichte.

Mirus bemerkt in einem Zusatz zu Schweikert's Angaben, dass ihm die Haltbarkeit der nach Appert eingeschlossenen Tinctura Rhei, so lange die Gläser nicht angebrochen würden, längst bekannt sey, dass aber die umständliche Einschliessung und die vielen kleinen Gläser mancherlei Uebelstände im Gefolge hätten, namentlich in Geschäften, worin die Vertheilung der Tinctur

zu nur 2 Unzen angewandt werden könne. Mirus fügt ferner hinzu, dass er durch ein kaltes, macerirendes Ausziehen der Rhabarberwurzel und durch Verminderung des Weingeistes auf die Menge, welche durch das vorgeschriebene weinige Zimmetwasser in die Tinctur gelange, immer ein Präparat erhalten habe, was sich in einigen Wochen zersetzte, wie solches aber mit der nach seiner Vorschrift bereiteten Tinctur noch nach 5 Monaten nicht erfolge.

Enders (am angef. O. S. 55) glaubt, dass seine Bereitungsmethode der *Tinctura Rhei aquosa* (Jahresb. für 1871 S. 434) aus dem Grunde unbeachtet geblieben und nicht nachgeprüft worden sey, weil er von einem *Extractum Rhei* gesprochen habe, was aber in der Absicht geschehen sey, um *Extractum* und *Tinctura Rhei* mit einander in Verbindung zu bringen, wie solches die *Pharmacopoea hannoverana* von 1861 gethan hatte. Enders wiederholt dann seine Bereitungsweise ungefähr so, wie ich sie im vorigen Jahresberichte referirt habe und führt als Vorzüge derselben an, 1) dass man selbst pulverförmige Rhabarber dazu anwenden könne, 2) dass der Rhabarber alles in Wasser lösliche entzogen werde, 3) dass die Tinctur keine Spur von Alkohol enthalte, wodurch ja der Begriff einer *Tinctura aquosa* aufhöre, 4) dass die Tinctur haltbar sey und 5) dass man dazu das *Extract* vorrätig halten und daraus jederzeit eine beliebige Menge von Tinctur herstellen könne sowohl in gesetzlicher als auch in doppelter, dreifacher etc. Stärke. Zum Schluss bittet er Mirus, seine Verfahren einmal einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen, worauf dieser auch sogleich in einem Nachsatze erklärt, dass er die Haltbarkeit der Tinctur von Enders keinen Augenblick bezweifle, dass es ihm aber darum zu thun gewesen sey, sich der gesetzlichen Vorschrift möglichst zu nähern und doch ein haltbareres Präparat zu erzielen.

Die Tinctur, welche die neue *Pharmacopoea germanica* zu bereiten vorschreibt, scheint indessen wohl allen Klagen und Künsteleien ein Ende machen zu können. Ref. schliesst die Vorschrift nicht daran, weil die genannte *Pharmacopoe* bereits in aller Hände seyn wird.

Aehnlich wie Enders motivirend spricht sich auch Cecelský (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins X, 323) für die Bereitung eines *Extractum Rhei* aus, um die *Tinctura Rhei aquosa* daraus ex tempore untadelhaft herstellen zu können, und er empfiehlt für die Bereitung des *Extracts* das folgende Verfahren:

Man infundirt alle Mal 3 Theile grob zerstoßener Rhabarber mit der Lösung von 1 Theil kohlen-saurem Natron (welches von der oesterreichischen und serbischen *Pharmacope* anstatt kohlen-sauren Kalis vorgeschrieben wird), colirt dann, erschöpft den Rückstand weiter mit Wasser und verdunstet die vermischten und geklärten Auszüge auf einem Wasserbade bis zur *Extractconsistenz*. Aus 16 Unzen Rhabarber erhielt er in dieser Weise 11 Unzen eines tadellosen *Extracts*, wovon jede Drachma nahe 3 Unzen *Tinctura Rhei aquosa* entspricht. Cecelský formt daher das

hergestellte Extract zu 1 Drachma schweren Kugeln, welche sich in einem Glase unverändert aufbewahren lassen, und woraus man jederzeit durch Auflösen in Wasser die Tinctur leicht und untadelhaft herstellen kann.

Im Uebrigen hält er es zweckmässig, von der Vorschrift in so weit abzugehen, dass man Natronbicarbonat anstatt des einfach kohlensauen Natrons anwendet, weil jenes der Tinctur einen weniger laugenhaften Geschmack ertheile, wie dieses letztere.

### 15. Unguenta. Salben.

*Unguentum Glycerini.* Bekanntlich ist diese sogenannte *Glycerinsalbe* von ihrem ersten Auftreten (Jahresb. für 1860 S. 161) an als ein sehr zweckmässiges

*Excipiens* für zahlreiche Arzneikörper zur Anwendung in Salbenform angesehen und auch so vielseitig in Gebrauch gezogen worden, dass auch die neue Pharmacopoea germanica eine Vorschrift zu ihrer Bereitung gibt, nach welcher man 2 Theile Weizenstärke mit 1 Theil Wasser und darauf mit 10 Theilen Glycerin verreiben und dann die Mischung auf einem Wasserbade bis zu einer gleichförmigen und durchsichtigen Masse erhitzen soll.

Die S. 330 dieses Berichts mitgetheilte Bereitungsweise der grauen Quecksilbersalbe von Brejcha gibt nun aber Radius (Leipz. Apotheker-Zeitung VII, 156) Veranlassung, die Unzweckmässigkeit der Glycerinsalbe als *Excipiens* zu demonstrieren; es handelt sich, sagt er, bei der Bereitung von Salben nicht um die Lösbarkeit oder Verreibbarkeit eines Arzneistoffs in einem gewissen *Excipiens*, sondern darum, ob das *Excipiens* geeignet ist, die Haut zu durchdringen und den Arzneistoff genügend mit sich in den Organismus überzuführen, wie solches von thierischen Fetten und am meisten vom Leberthran nachgewiesen worden sey. Mit Glycerin ist dieses nicht so der Fall und besitzen auch Pflanzenfette dieses Vermögen im geringeren Grade als Thierfette. Selbst durchdringen trockne Pulver, wenn man sie in die Haut einreibt, dieselbe wegen des in ihr enthaltenen und sich damit vereinigen- den Fetts besser, als Lösungen in Glycerin. Zum Belege dieser Angaben führt Radius dann eigne Erfahrungen über Jodkalium an, welches mit Fett eingerieben seine Dienste that, aber mit Glycerin vermischt im Stiche liess, und ist er daher der Ansicht, dass auch die Bereitung der grauen Quecksilbersalbe mit Glycerin ein unwirksames Präparat gewähren werde.

*Unguentum Kalii jodati.* Nach Rothenhäusler (Schweiz. Wochenschrift für Pharm. 1872 S. 221) kann man die *Jodkaliumsalbe* auf lange Zeit weiss bleibend erhalten, wenn man das Jodkalium in einer Porcellanschale mit der zu seiner Lösung nöthigen Menge von Rosenwasser bis zum Kochen erhitzt und nun das Fett innig damit vereinigt. Eine Salbe, welche durch Vereinigung der

kalten Lösung des Jodkaliums mit dem Fett bereitet worden war, zeigte sich schon nach 12 Stunden gelb geworden, während eine aus denselben Ingredienzen, aber mit der heissen Lösung bereiteten Salbe nach 6 Wochen noch eben so weiss war, wie gleich nach der Herstellung.

### Vina medicata. Medicinische Weine.

*Vinum Colchici.* Die Trübung und Ausscheidung, welche jeder Apotheker in diesem Präparate beobachtet haben wird, besteht nach Vulpus (Pharmac. Zeitung XVII, 102) aus zahlreichen kleinen und selten über 5 Mikromillimeter messenden, meist zu 2 oder 3, mitunter auch bis zu 5 perlschnurartig zusammenhängenden Hefezellen, welche das Product einer Art von Nachgährung sind, die bei der Digestion des Weins mit den Zeitlosensamen stattfindet, und zwar auf Kosten des Gehalts an Stickstoff der letzteren, der eine Vermehrung einzelner vorhandener Hefezellen ermöglicht. Dieselben sind so klein, dass sie mit durch ein Filtrum gehen und entwickeln sich dann noch lange Zeit fort, bis sie kein Material zur Erzeugung ihrer Zellenmembran mehr vorfinden. Sie können beseitigt werden, wenn man die Poren des Filtrums möglichst und am einfachsten dadurch zu verstopfen sucht, dass man den trübe gewordenen *Vinum Colchici* mit etwa 1 Promille feinem Pulvis seminis Colchici gut durchschüttelt und dann sogleich 4 bis 5 Mal nach einander durch ein und dasselbe Filtrum laufen lässt, worauf er nach Vulpus nie zum zweiten Male wieder trübe werden soll. — Diese Mittheilung ist durch eine in derselben Zeitung S. 60 gestellte Anfrage: welchem Umstande ist das Trübewerden des *Vin. Colchici* zuzuschreiben, und wie ist derselbe da, wo wiederholte Filtrationen nichts nützen, wieder klar zu bekommen? veranlasst worden.

*Vinum Ipecacuanhae.* Der in dieser Arzneiform sich bekanntlich erzeugende Absatz ist von D. Duckworth und Attfield (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 168) untersucht und von dem letzteren als ein Gemenge von saurem weinsauern Kali und ipecacuanhasauren Emetin erkannt worden, und ist der erstere der Meinung, dass er sich durch Nachgährung des zur Bereitung dienenden Weins erzeugt habe, in Folge der sich mehr Weingeist gebildet und dieser dann jenes Gemenge ausgeschieden habe, woraus sich auch die Beobachtungen der englischen Pharmaceuten erklären, welche das Präparat durch Weinsäure nicht zu klären vermögen und dasselbe daher trübe dispensiren, weil es durch Filtration wirkungsloser wird. Dagegen kann der Absatz sehr leicht durch 3 bis 4 Tropfen Kalilauge zu 1 Drachma des Weins sogleich klar gemacht werden, weil dadurch der Weinstein sich in neutrales, weinsaures Kali verwandelt, welches sich mit dem durch den Weinstein mit niedergehenden Emetinsalz zugleich



aufföst. Die Erklärung sieht ganz wahrscheinlich aus, passt aber wohl nicht für die

*Tinctura Ipecacuanhae*, welche ein sich gleich verhaltendes Sediment bilden soll, indem man nicht einsieht, woher sowohl der grössere, die Ausscheidung bewirkende Gehalt an Alkohol als auch der Weinstein kommen soll.

## E. Pharmaceutische Miscellen.

*Formeln für die Verordnung des Phenyl-Alkohols (Carbolsäure)* in der medicinischen Praxis. Aus einer Monographie über die Carbolsäure von Dr. Sansom werden im „N. Jahrbuche für Pharmacie XXXVIII, 43“ davon die folgenden 32 aufgestellt:

1. *Acidum carbolicum liquefactum* ist nach Calvert eine Mischung von 9 Theilen der krystallisirten *Acid. carbolic. purissim.* (Calvert's Präparat Nro. 1 — Jahresber. für 1871 S. 380) mit 1 Theil reinem *Wasser*, und nach Sansom von 15 Theilen derselben Carbolsäure mit 1 Theil *Alkohol*, welche letztere bei jeder Temperatur flüssig bleibt.

2. *Solutio acidi carbolici aquosa* ist eine gesättigte Lösung der reinen Carbolsäure in nach Jahresber. für 1871 S. 375 nur 15 und S. 380 aber 20 Theilen *Wasser*, zu deren Herstellung es sich empfiehlt, die Carbolsäure zunächst mit der 3fachen Volum *Wasser* kräftig durch einander zu schütteln, oder zuerst mit ein wenig die Löslichkeit erhöhendem *Alkohol* zu versetzen, und dann in beiden Fällen das zur völligen Lösung nöthige *Wasser* in Portionen und unter gehörigem Schütteln zuzufügen.

3. *Acidum carbolicum alcoholisatum* (*Acide phenique alcoolisé*). Nach Lemaire eine Mischung von wahrscheinlich 10 (in der Mittheilung steht unverständlich „von gleichen“) Theilen reiner Carbolsäure und 90 Theilen *Weingeist*.

4. *Acidum carbolicum aetherisatum* (*Ether phenique*). Nach Lemaire eine Mischung von 1 Theil reiner Carbolsäure mit 100 Theilen *Aether*, zum Einblasen bei Catarrh der Tuba Eustachii.

5. *Acetum carbolicum* (*Vinaigre phenique*). Nach Quesneville eine Mischung von 1 Theil Carbolsäure und 4 Theilen *Acetum Vini*, zu desinficirenden Räucherungen.

6. *Glycerinum Acidi carbolici* wird nach der British Pharmacopoeia durch Zusammenreiben von 1 Theil Carbolsäure mit 4 Theilen *Glycerin* dargestellt.

7. *Glycerinum carbolicum dilutum*. Nach Lemaire eine Mischung von 1 Theil Carbolsäure und 100 Theilen *Glycerin*.

8. *Syrupus Acidi carbolici* (*Sirop d'acide phenique*). Nach Chaumelle eine Mischung von 1 Theil reiner Carbolsäure mit 100 Theilen *Zuckersyrup*.

9. *Linimentum Acidi carbolici*. Eine Mischung von 1 Theil Carbolsäure, nach Lemaire mit 50 Theilen *Alkohol* und nach Sansom mit 7 Theilen *Oliveöl*.

10. *Solutio desiniciens composita*. Nach Lemaire eine Lösung von 10 Theilen Carbolsäure und 3 Theilen Eisenvitriol oder Zinkvitriol in 1000 Theilen Wasser. Da die Carbolsäure nicht auf Schwefelwasserstoff und kohlensaures Ammoniak zersetzend einwirkt, so bezwecken die Vitriole, dass die Flüssigkeit auch zugleich eine geruchzerstörende Wirkung vollziehe.

11. *Massa desiniciens Suvornii* wird nach Parkes Vorschrift hergestellt, wenn man 3 Scheffel guten ungelöschten Kalk mit 15 Pfund Chlormagnesium und 10 Pfund flüssiger Carbolsäure vermischt. Das Chlormagnesium setzt sich mit dem Kalk um in zerfließliches Chlorcalcium und in Magnesia, wodurch das Haften der Masse in den Röhren und deren Verstopfen verhindert wird.

12. *Terra carbolisata* (Terre coaltarée). Nach Lemaire eine Mischung von 1 Theil flüssiger Carbolsäure und 50 Theilen durchgeseibtem Lehm, zur Vertilgung schädlicher Insecten.

13. *Solutio Acidi carbolici cosmetica*. Eine Mischung von 10 Theilen krystallisirter Carbolsäure, 1 Theil Essence de Millefleur, 50 Theilen Tinctura Corticis Quillayae und 1000 Theilen Wasser. Zu cosmetischen und zugleich desinficirenden Waschungen, bei denen die Tinctura Quillayae, welche aus 1 Theil Quillaya-Rinde mit 4 Theilen Alkohol bereitet wird, die Stelle von Seife vertritt. Zu den Waschungen muss die Flüssigkeit mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt werden.

14. *Aqua dentifricia carbolisata*. Eine Mischung von 10 Theilen Carbolsäure, 50 Theilen Tinctura Quillayae und 100 Theilen Wasser. Soll zur Reinigung und Erhaltung der Zähne vortreffliche Dienste leisten.

15. *Unguentum Acidi carbolici*. Nach Lemaire eine Mischung von 1 Theil Carbolsäure und 10 Theilen Schweineschmalz.

16. *Unguentum Glycerini carbolisatum*. Nach Sanson werden 3 Theile Stärke mit 20 Theilen heissem Wasser zu einem Kleister angerührt und diesem dann in einem Mörser 1 Theil Olivenöl, 3 Theile Glycerin und 1 Theil Carbolsäure zu einer gleichförmigen salbenartigen Masse incorporirt.

17. *Oleum carbolisatum*. Nach Lister ein Gemisch von 1 Theil krystallisirter Carbolsäure und 4 Theilen Oleum Lini cocum, dagegen nach Calvert eine Mischung von 1 Theil Carbolsäure und 6 Theilen Baumöl, was sich wegen der Oxydation des Leinöls besser dazu eignet.

18. *Lutum Acidi carbolici* (Carbolsäure-Kitt) nach Lister eine aus Carbolsäure mit Schlammkreide bereitete Pasta.

19. *Emplastrum Plumbi antisepticum* dazu und für

20. *Emplastrum Laccae carbolicum* s. *antisepticum* sind die Vorschriften von Lister schon im Jahresberichte für 1869 S. 394 bereits mitgetheilt worden (Vergl. auch Jahresb. für 1870 S. 470).

21. *Ceratum carbolicum fortius*. Eine l. a. hergestellte Mischung von 3 Theilen Acidum carbolicum liquefactum, 1½ Theil durch Alcanna gefärbtem Baumöl, 1½ Theil gelbem Wachs und 6 Theilen Paraffin.

22. *Ceratum carbolicum mitius* wird aus 2 Theilen Acidum carbolicum liquefactum,  $3\frac{1}{2}$  Theil Olivenöl,  $3\frac{1}{2}$  Theil gelbem Wachs und 14 Theilen Paraffin l. a. bereitet.

23. *Ceratum carbolicum ordinarium* ist eine gleichformige Mischung von 2 Theilen Acidum carbolicum liquefactum, 1 Theil Olivenöl, 1 Theil Wachs und 5 Theilen Paraffin.

24. *Cereoli antiseptici* sind *Bougies*, welche in der Art aus den vorstehenden 3 Ceraten verfertigt werden, dass man sie schmilzt, damit dann Stücke von Calico bestreicht und dieselben zu Cylindern über einander rollt.

25. *Pulveres carbolici*. Dazu vermischt man nach Sansom 5 Theile krystallisirte Carbolsäure mit 5 Theilen Alkohol, und damit wiederum 100 Theile Lycopodium, oder Stärke, oder Thierkohle oder Gyps.

26. *Acetum carbolicum*. Nach Lemaire vereinigt man 5 Theile Acidum carbolicum purum durch Schütteln mit 20 Theilen Acetum pyrolynosum und verdünnt mit 75 Theilen Wasser.

27. *Gargarisma Acidi carbolici*. Nach Sedgwick vereinigt man l. a. 20 Tropfen Acidum carbolicum mit 2 Grammen Acidum aceticum, 60 Grammen Honig, 8 Grammen Myrrhentinctur und 200 Grammen Wasser.

28. *Mixtura carbolica antizymotica*. Nach Keith eine Mischung von 4 bis 6 Grammen Acidum carbolicum, 4 Grammen Acidum aceticum, 4 Grammen Tinctura Opii, 4 Grammen Spiritus Chloroformii (aus 1 Theil Chloroform und 20 Theilen Alkohol hergestellt) und 250 Grammen reinem Wasser.

29. *Mixtura Chinini et Natrii sulphocarbolicis*. Nach Sansom eine Lösung von 1,25 Grammen Natron sulphocarbolicum und 0,05 Grammen schwefelsaurem Chinin mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure in 30 Grammen Wasser.

30. *Emplastrum adhaesivum carbolicum*. Nach Lister werden gewöhnliche Streifen von Heftpflaster in eine Mischung von 1 bis 20 Theilen Lotio carbolica und 2 Theilen Wasser getaucht.

31. *Textum antisepticum tenuissimum* (Antiseptic. Muslin Gaze). Nach Lister schmilzt man 16 Theile Paraffin, 4 Theile Resina Pini und 1 Theil Carbolsäure vorsichtig genau durcheinander, taucht Muslingaze hinein und drückt oder presst dieselbe dann aus. Dient anstatt Charpie ohne Reiz zu bewirken. Für den Gebrauch wird die Gaze in 8 Lagen gefaltet. Die Muslingaze verliert in heissem Wasser das Paraffin und Fichtenharz und kann dann immer wieder getränkt und angewandt werden. — Als

32. *Schutzmittel gegen Irritation bei Carbolsäure-Verbänden* wendet Lister Wachstaffet an, der auf beiden Seiten mit Copalfirniss bestrichen und nach dem Trocknen desselben auf der Oberfläche mit einer Mischung von Stärke und Dextrin überzogen worden ist, wodurch der Taffet einen löslichen Ueberzug bekommt und durch Eintauchen in Lotio antiseptica völlig benetzt wird. Steht dieser Taffet nicht zu Gebote, so kann man auch 2 Stücke von gewöhnlichem Taffet mit einer öligen Lösung von Carbolsäure

bestreichen, die bestrichenen Seiten auf einander legen und nun appliciren.

*Lac vaccinum.* Nach Versuchen von Schwalbe (Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 286) ist 1 Tropfen Senföl zu 20 Grammen *Kuhmilch* hinreichend, um das Gerinnen derselben so zu verhindern, dass sie in halbgefüllten Flaschen während des Sommers wochenlang stehen kann, ohne eine Gerinnung zu zeigen. Nach einem 5 bis 7 Wochen langem Stehen mit dem Senföl fand er das Casein der Milch in Albumin verwandelt, indem sie dann beim Erhitzen coagulirte, das Coagulum sich schwer in concentrirter Salzsäure löste und durch Aether wieder daraus abgeschieden wurde. Die Milch reagirte ferner dann sehr sauer und wurde durch verdünnte Essigsäure nicht coagulirt. Schwalbe nimmt an, dass die Erzeugung des Albumins in einer Oxydation bestehe, denn als er eine mit Senföl vermischte Milch in eine Thonzelle goss und diese in eine Lösung von übermangansauerm Kali stellte, war in der Milch reichlich Albumin entstanden. Als Schwalbe ferner die mit Senföl versetzte Milch durch eine Thonzelle filtriren liess und dabei die davon abtropfende Flüssigkeit durch eine Lösung der Milchsäure ersetzte, zeigte die durchgehende Flüssigkeit anfangs nur Milch-Albumin, später Albumin und Casein, zuletzt nur Casein. Diese Filtration dauerte für 200 Grammen der mit Senföl versetzten Milch 6 bis 8 Wochen, und konnte Milchzucker von Anfang bis zu Ende sowohl im Filtrat als in dem Thonzellen-Inhalt erkannt werden, während die Milchkügelchen schliesslich als feste Butter zurückblieben.

*Kumis* oder *Kumys* (Milchwein). Eine Probe dieses Getränks (Jahresber. für 1871 S. 441), wie dasselbe in Davos (Graubünden) fabricirt und verkauft wird, ist von Suter-Naef (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin V, 286) chemisch untersucht worden, und hat derselbe darin nach Procenten gefunden:

Alkohol	3,210	Albuminate	1,860
Milchsäure	0,190	Freie Kohlensäure	0,177
Zucker	2,105	Unorganische Salze	0,509
Butter	1,780	Wasser	90,346

Von dem echten russischen Kumis unterscheidet sich demnach dieses Fabrikat durch den Gehalt an Zucker und durch einen erheblich geringeren Gehalt an Milchsäure, und ist daher Suter-Naef der Ansicht, dass man dasselbe aus abgerahmter Kuhmilch durch Zusatz einiger Procente Zucker und Einleiten der Alkoholgährung mittelst Hefe darstelle.

C. Schwalbe (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVIII, 44) gibt ein Verfahren an, wie man auch aus der condensirten Milch (Jahresber. für 1870 S. 476) den Kumis vortheilhaft bereiten kann:

Man löst 100 Cub.-Centim. der condensirten Milch in wenig kaltem Wasser, setzt 1 Grammen Milchsäure, die Lösung von 0,5 Grammen Citronensäure in Wasser und 15 Grammen Rum hinzu, verdünnt die Mischung bis zu 1000—2500 Cub.-Centim. mit Was-

ser, bringt sie in eine Liebig'sche Flasche, imprägnirt sie darin mit Kohlensäuregas, lässt die Flasche in einer warmen Stube stehen und prüft den Inhalt nach 2 bis 4 Tagen; ist dann starke Schaum-Entwicklung vorhanden und eine feine Gerinnung eingetreten, so befindet sich der Kumis auf seinem richtigen Stadium der Erzeugung. Derselbe kann sich 8 Tage lang gut erhalten, und die Vortheile seiner Bereitung in dieser Art bestehen darin, dass er 1) weit angenehmer schmeckt wie der Davoser und wohlfeiler zu stehen kommt, 2) dass man ihn überall und selbst auf Seereisen leicht gut und frisch bereiten kann, 3) dass das Casein darin ungemein vertheilt vorkommt und daher leicht verdaut wird, während dasselbe in dem Davoser Kumis mehr oder weniger grosse Klumpen bildet, 4) dass man die Concentration desselben für verschiedene Personen leicht und sicher ermässigen kann, und 5) dass man den Rum auch gegen Arrac oder Cognac oder Kirschwasser oder verschiedene Liqueure, und die Citronensäure gegen Phosphorsäure oder Salzsäure wechseln kann, um dadurch dem Getränk andere Geschmacksrichtungen zu geben, wenn es bei längerem Gebrauch widrig im Geschmack zu werden beginnt.

Die zum Schutz der *Kuhmilch* gegen Sauerwerden empfohlene und für diesen Endzweck (Jahresber. für 1871 S. 447) im Handel

*Aseptin* genannte Borsäure ist auf diese ihre Leistungsfähigkeit von Hirschberg (Archiv der Pharmacie CC, 45) geprüft worden. Derselbe löste 1 Gramm Borsäure in 2 Pfund frisch gemolkener Milch und stellte dieselbe in einer Schale in einem Zimmer auf, worin die Temperatur  $+12^{\circ},5$  war, daneben aber auch dieselbe Milch ohne den Zusatz von Borsäure, um dann jene wie diese von 6 zu 6 Stunden auf eine darin entstehende saure Reaction zu prüfen: die mit Borsäure versetzte Milch zeigte nach 96 Stunden eine schwache und erst nach 120 Stunden eine augenscheinliche saure Reaction, während die Milch ohne Borsäure schon nach 36 Stunden die erste und nach 48 Stunden eine stark saure Reaction auswies. Bei der letzteren erfolgte auch die Rahmausscheidung viel rascher und vollständiger, so dass dieselbe nach 84 Stunden vollendet war. Bei der mit Borsäure versetzten Milch schied sich dagegen der Rahm so langsam aus, dass derselbe nach 120 Stunden nur erst eine dünne Schicht auf der Milch bildete, und eine weitere Ausscheidung desselben nicht ferner mehr beobachtet wurde, weil die Milch dann schon durch den Geruch eine begonnene und der völligen Unbrauchbarkeit sich nähernde Zersetzung bekundete. Hiernach dürfte die Borsäure als ein wirksames Conservierungsmittel der Milch anzusprechen, aber ungeeignet seyn, die Rahmabscheidung ohne Säuerung der Milch zu ermöglichen.

Einen ähnlichen conservirenden Einfluss hat die Borsäure auch beim *Bier* ausgewiesen. Zu dieser Prüfung verwandte Hirschberg Anfangs October 2 verschiedene Bierarten, wovon die eine ein am 30. August gebrautes Lagerbier und die andere

ein am 2. October gebrautes einfaches und gut ausgegohrenes Bier war; beide Bierarten waren, wie man zu sagen pflegt, blond und völlig blank und zeigten eine sehr schwache, vielleicht nur von noch zurückgehaltener Kohlensäure herrührende saure Reaction; von beiden Bierarten wurde eine Weinflasche voll mit je 1 Gramm Borsäure versetzt und beide Flaschen lose verkorkt an einen etwa  $+13^{\circ}$  warmen Ort gestellt: In den ersten 7 Tagen waren beide Biere noch unverändert geblieben, aber nach einer darauf folgenden 4wöchentlichen Aufbewahrung an einem Ort, wo die Temperatur zwischen  $+17,5$  und  $+1,25$  schwankte, opalescirend geworden, wiewohl die saure Reaction, ungeachtet während der Zeit etwa  $\frac{1}{6}$  von dem Bier aus den Flaschen genommen worden war, darin nicht zugenommen hatte; beide Biere schmeckten nun zwar nicht mehr frisch, liessen aber den sogenannten „Stich“ noch nicht bemerken, und erst als dann beide Bierproben an einen fast stets  $+17,5$  warmen Ort noch 14 Tage lang gestanden hatten, waren sie, besonders das einfache Bier untrinkbar geworden.

*Kitt für Gypsmarmor* (Alabaster). Zum Zusammenkitten zerbrochener Platten etc. von Alabaster hat Hirschberg (Archiv der Pharmacie CC, 43) sowohl Wasserglas, ohne und mit Kreide oder Magnesia usta, als auch Glycerinbleioxyd und Gyps ungeeignet gefunden, wogegen er mit einer Mischung von 12 Theilen Cement, 6 Theilen Schlammkreide, 6 Theilen feinem Sand und 1 Theil Kieselguhr (von Altenschlirf am Vogelsberge) eine haltbare Verbindung herzustellen im Stande war. Jene Mischung wird mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, damit die Bruchfläche bestrichen und gegen einander gedrückt; anfänglich pflegt aus den Sprungstellen etwas Glaubersalz auszuwittern und, wenn dieses nicht mehr stattfindet, kann die Erhärtung des Kitts als erfolgt angesehen werden. Eine Erhitzung ist dabei nicht erforderlich. Gleiche Dienste leistet jene Mischung auch bei wirklichem Marmor (kohlen saurem Kalk). Die Kittmischung kann natürlich auch den zusammen zu kittenden Gegenständen entsprechend gefärbt werden.

Ueber die Herstellung guter Kittes für verschiedene Endzwecke hat ferner Urban (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 339 etc.) eine interessante und beachtenswerthe Arbeit geliefert, auf die ich hier hinweise.

*Olfactorium anticatarrhoicum*. Dieses von Hager erfundene Riechmittel, worüber im vorigen Jahresberichte S. 447 die Bereitung und Anwendung speciell mitgetheilt worden, soll sich nach ihm (Pharmac. Centralhalle XIII, 122) bereits als ein specifisches Mittel gegen alle Leiden der Luftwege erwiesen haben und, indem er die Vorschrift dazu wiederholt, knüpft er daran die Weiterung, dass man für Kinder und schwache Erwachsene in die Mischung nicht 5 sondern nur 3 Theile Carbolsäure und nicht 6 sondern

nur 5 Theile Ammoniakliquor einbringen möge. Er hat es ferner zweckmässiger gefunden, mit der Mischung nicht Asbest, sondern Baumwolle so zu tränken, dass von derselben nichts abtropft, dieselbe dann in das mit einem Kork- oder Glasstöpsel zu verschliessende Glas mittelst eines Glasstabes fest einzudrücken und die in dem Halse anhaftend bleibende Flüssigkeit mit einem Tuche auszureiben, weil sie ätzend sey und beim Riechen an die Nase gekommen nachtheilig wirken würde. Ist bei dem Einbringen zu viel Ammoniak abgedunstet, so ersetzt man diesen Verlust durch einige Tropfen Ammoniakliquor, die man auf die Baumwolle fallen lässt, und durch Eindrücken in dieselbe. Hager bemerkt, dass dieses an ihm ganz zufällig auf seinem Reagirtische entdeckte Mittel schon lange in anderer Art und Weise als ein Volksmittel angewandt worden sey, indem man an der Lunge Leidende in einem Kuhstalle wochenlang schlafen lasse, worin sich bekanntlich Ammoniak entwickle und der Kuhharn nach Städeler auch Carbolsäure enthalte. Seiner Ansicht nach kann darin aber nur dann ein Erfolg erwartet werden, wenn derselbe nur alle 8 Tage einmal ausgemistet werde, nicht aber in den immer rein gehaltenen Kuhställen der heutigen Musterwirthschaften. Dr. Brand (am angef. O. S. 124) bestätigt nach eignen Erfahrungen die von Hager diesem Riechmittel beigelegten wohlthätigen Wirkungen beim Schnupfen, namentlich wenn man beim Beginn des Schnupfens mit der Anwendung nicht zögere, er zieht es aber vor, nicht aus dem Glase nur durch die Nase zu inhaliren, sondern einige Tropfen von der Mischung auf eine 3 bis 4fache Lage von dickem Löschpapier fallen zu lassen, dasselbe in die Hohlhand zu nehmen und so, die Augen schützend, durch Mund und Nase tief einzuathmen, so lange noch Geruch vorhanden ist. Brand hat das Mittel *Coryzarium* genannt.

*Carbolsäure-Papier* wird seit einiger Zeit zum Verpacken von frischen Fleisch verwandt und dazu auf die Weise hergestellt, dass man 5 Theile Stearin mit 2 Theilen Carbolsäure zusammenschmilzt, dann 5 Theile geschmolzenes Paraffin hinzufügt, alles innig durch einander mischt und erkalten lässt. Mit dieser Masse wird nun im geschmolzenen Zustande das betreffende Papier mittelst eines Pinsels überstrichen (N. Jahrb. d. Pharm. XXXVII, 242).

*Guarana-Pulver* von Grimault. Ueber diese Specialität bemerkt Müller (Archiv der Pharmacie CCI, 309), dass 12 Stück derselben à 2 Grammen für 1 Thaler verkauft würden, und dass er von Jobst die Guarana bezogen habe für einen Preis dass, wenn er beim Dispensiren 2 Grammen davon zu 1 Sgr. berechne, noch einen genügenden Gewinn habe. Grimault macht also gute Geschäfte und dürfte ihm Müller's Erfahrung wohl eine um so mehr wünschenswerthe Concurrrenz hervorrufen, als man dann immer sicher eine gute Waare verwendet.



*Sideringelb* nennt Kletzinsky (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVIII, 209) ein *basisches chromsaures Eisenoxyd*, welches sich aus einer Lösung von Eisenchlorid durch eine heiss gesättigte Lösung von Kalibichromat niederschlägt, und welches nach dem Auswaschen und Austrocknen eine feurig gelbe Farbe hat. Es ist luft- und lichtbeständig, vortrefflich anwendbar als Aquarelle und als Oelfarbe, aber auch zum Wasserglass-Anstrich, indem es nach dem Verreiben mit Wasserglass rasch trocknet und nach Art der Cemente einen versteinernenden Anstrich gibt, der selbst fließenden Wasser Trotz bietet.

Auf eine Lösung von 2 Pfund Eisenchlorid oder eine Lösung von 24 Loth Colcothar in 3 Pfund rauchender Salzsäure sind zur völligen Zersetzung 7 Pfund Kalibichromat erforderlich, und erhält man davon 50 Loth trocknes Sideringelb. In der davon abgetrennten Flüssigkeit befinden sich einfach chromsaures und chlorchromsaures Kali, welche zu anderen Chromfarben verwertet werden können.

*Antimonblau* wird nach einer Mittheilung im „Chemischen Centralblatt 3. F. III, 272“ auf die Weise leicht erhalten, dass man metallisches Antimon in Königswasser auflöst und die durch Asbest filtrirte Lösung völlig mit einer verdünnten Lösung von Kaliumeisencyanür ausfällt, den Niederschlag auswäscht und trocknet. Die schöne blaue Farbe des Präparats ist von der des Ultramarins kaum zu unterscheiden, und es liefert den Blumenfabrikanten ein Kornblau, wie es bisher noch nicht erreicht war. Mit chromsaurem Bleioxyd oder Zinkoxyd vermischt liefert es eine dem Schweinfurter Grün kaum nachstehende, aber weit weniger giftige grüne Farbe. Dasselbe lässt sich mit Oelfirniss, Gummi, Leim und Stärkekleister sehr gut behandeln, aber auf einen Grund von Kalk kann diese neue Farbe nicht verwandt werden. — Ueber die chemische Beschaffenheit ist nichts angeführt worden.

*Eisengehalt verschiedener vegetabilischer und thierischer Substanzen.* Boussingault (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 5) hat sich die ausserordentliche Mühe gegeben, in einer sehr grossen Anzahl der genannten Körper den Gehalt an Eisen quantitativ zu bestimmen und dabei die Resultate der folgenden Uebersicht erhalten, worin der Gehalt an metallischen Eisen bei festen Stoffen für 100 Grammen und bei flüssigen Körpern für 1000 Grammen berechnet ist:

Ochsenblut	0,0375 Grammen
Schweineblut	0,0634     "
Ochsenfleisch	0,0048     "
Kalbfleisch	0,0027     "
Fischfleisch (Merlen)	0,0015     "
Merlan (ganzes Thier)	0,0082     "
Frische Gräten des Merlens	0,0100     "
Gräten des Schellfisches	2,0372     "

Stockfisch, entsalzen	0,0042	Grammen
Kuhmilch	0,0018	"
Hühnerei (ohne Schale)	0,0057	"
Schnecke (ohne Gehäuse)	0,0036	"
Gehäuse der Schnecke	0,0298	"
Ochsenknochen (frisch)	0,0120	"
Schafknochen	0,0209	"
Ochsenhorn (trocken)	0,0083	"
Schwarzes Menschenhaar	0,0755	"
Pferdehaar	0,0507	"
Taubenfeder	0,0179	"
Schafwolle	0,0402	"
Kaninchenhaut, frisch enthaart	0,0039	"
Kaninchenhaar	0,0210	"
Maus, ganzes Thier	0,0110	"
Menschenharn	0,0004	"
Pferdeharn	0,0024	"
Pferdeexcremente, frische	0,0138	"
Waizenbrod	0,0048	"
Mais	0,0036	"
Reis	0,0015	"
Bohnen	0,0074	"
Linsen	0,0083	"
Hafer	0,0131	"
Kartoffeln	0,0016	"
Rübe	0,0009	"
Blätter der Rübe	0,0066	"
Aepfel	0,0020	"
Spinat	0,0045	"
Kohlstrunk	0,0009	"
Kohl, grüne Blätter	0,0039	"
Champignon	0,0012	"
Heu	0,0078	"
Waizenstroh	0,0066	"
Meergras	0,0548	"
Rothwein von Beaujolais	0,0109	"
Weisswein aus dem Elsass	0,0076	"
Seine-Wasser, filtrirt	0,00040	"
Marne-Wasser	0,00105	"
Wasser des Brunnens zu Grenelle	0,00160	"
Wasser des Brunnens von Passy	0,00280	"
Meerwasser von Nizza	0,0070	"

Hiernach berechnet Boussingault den Gehalt an Eisen für ein ganzes Schaf von 64,14 Pfund Gewicht zu 3,38 Grammen = 0,011 Proc.; für eine ganze Maus von 27 Grammen Gewicht zu = 0,003 Grammen = 0,011 Proc.; für einen Merlan von 132 Grammen Gewicht zu 0,0149 Grammen = 0,0082 Procent. Der Eisengehalt dieser Thiere beträgt danach etwa nur  $\frac{1}{10000}$  von

ihrem Körpergewicht, und bei wirbellosen Thieren, welche weder Knochen noch Gräten enthalten, sogar nur 0,004 Proc.

Boussingault berechnet ferner den Eisengehalt in den Tagesrationen eines französischen Seemanns (Brod, Fleisch, Hülsenfrüchte, Kaffee, Butter und Wein) zu 0,0661 Grammen, eines französischen Soldaten (Brod, Fleisch, Kartoffeln, Bier) zu 0,0912 Grammen, eines englischen Arbeiters (Kartoffeln, Milch, Bier) zu 0,109, eines Sträflings (Brod, Hülsenfrüchte, Wein) zu 0,0591 Grammen, eines Reserve-Cavallerie-Pferdes zu 1,0166 Grammen, eines Zugpferdes für schwere Lastwagen zu 1,5612 Grammen, einer Milchkuh zu 1,365 Grammen, der von derselben producirten Milch zu 0,135 (im Maximum 0,260) Grammen, und eines Kalbes zu 0,285 Grammen.

*Schimmelbildung auf Gummilösungen.* Das zur Verhinderung derselben (Jahresber. für 1871 S. 449) empfohlene schwefelsaure Chinin ist von Romer (Hager's und Jacobsen's Industrieblätter IX, 39) unwirksam befunden worden, wiewohl er in 20 Theilen einer Gummilösung selbst 1 Theil schwefelsaures Chinin aufgelöst hatte. Dagegen wird nach Hirschberg (Archiv der Pharmacie CC, 44) ein vortreffliches Resultat erreicht, wenn man das Gummipulver mit Alkohol befeuchtet, nun in Wasser löst und einige Tropfen englischer Schwefelsäure zufügt; es scheidet sich dann allmählig etwas Gyps aus, nach dessen Entfernung man auch von nicht ganz weissem Gummi eine farblose Lösung hat, welche wenigstens nach 1½ Jahr unter jedem Temperaturwechsel weder an Klebkraft verloren hat noch Schimmelbildung zeigt. Eine solche Lösung kann jedoch, wie auch Hirschberg richtig bemerkt, nur da angewandt werden, wo die etwa überschüssig hinzugekommene Schwefelsäure nicht schadet.

Zur Verhinderung des Schimmels der Tinte und der Säuerung des Stärkekleisters auf lange Zeit hat Hirschberg einen Zusatz einiger Tropfen von ätherischen Senföl sehr wirksam befunden.

*Pariser Lack* ist, wie schon länger bekannt, zwar eine einfache Lösung von Schelllack in Alkohol, aber von einer Beschaffenheit und Anwendungsfähigkeit, dass man sie damit gehörig ausgestattet bisher noch nicht hat hervorbringen können. Dieselbe ist ein kastannenbraunes, vollkommen klares und durchsichtiges Liquidum, wird in grosser Menge zum Ueberstreichen von Holzstechereien, die sich wegen der gekrümmten Flächen in gewöhnlicher Weise nicht poliren lassen, gebraucht und ertheilt denselben einen völlig ebenen, weder streifigen noch trüben, sehr glänzenden Ueberzug, wie ihn die bisher nachgeahmten Lacke nicht gewährten, und musste derselbe also von Kunsttischlern etc. nach wie vor aus Paris bezogen werden.

Jetzt ist es nun den Bestrebungen von Graeger (Hager's Pharmac. Centralhalle XIII, 355) geglückt, einen Lack von völlig gleicher Qualität und Brauchbarkeit herzustellen. Derselbe fand

zunächst, dass der Pariser Lack aus 34 Procent Schelllackharz und 67 Procent Alkohol besteht, und dass es zur Herstellung eines solchen Lacks durchaus erforderlich ist, dass der dazu anzuwendende Alkohol höchstens nur 4 Proc. Wasser enthält. Da nun aber der Schelllack bekanntlich verschiedene in Alkohol unlösliche Körper beigemengt enthält und eine Lösung davon in 2 Theilen Alkohol nicht filtrirt werden kann, so gibt Graeger die folgende Vorschrift zur Bereitung des Lacks:

Man löst 1 Theil guten Schelllack in 3 bis 4 Theilen eines 92volumprocentigen Alkohols in einer grossen Flasche in einem Wasserbade auf, setzt allmählig kleine Mengen destillirtes Wasser hinzu, bis sich eine käseartige Masse absetzt und die darüber sich abscheidende Lösung vollkommen klar erscheint. Bis zur genannten käsigem Abscheidung ist gewöhnlich 1 Theil Wasser auf 3 Theile des angewandten Alkohols erforderlich. Dann wird durch Leinwand colirt, der Rückstand darauf ausgepresst, und die vereinigten Flüssigkeiten durch Papier filtrirt, was nun rasch und völlig klar erfolgt. Der Presskuchen kann dann noch einmal mit 67volumprocentigem Alkohol angerührt, wieder abgepresst und die Flüssigkeit der ersteren klar zu filtrirt werden. Dann wird von derselben der Weingeist abdestillirt, das zurückbleibende Harz gesammelt, auf einem Wasserbade getrocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, und nun in seiner doppelten Gewichtsmenge eines absoluten oder doch wenigstens 96 bis 98 gewichtsprocentigen Alkohols aufgelöst, worauf man die Lösung mit ein wenig feinem Lavendelöl parfümirt.

Daneben hat Graeger gefunden, dass der aus der Schelllacklösung durch Wasser sich käsig abscheidende Körper keine wachsartige Natur besitzt, wie man bisher gewöhnlich angibt, sondern dass er eine eigenthümliche Fettsäure ist, die sich beim Erwärmen in Alkohol, Aether und Petroleumäther auflöst und beim Erkalten daraus wieder abscheidet, und welche mit kohlensauren Alkalien seifenartige Verbindungen eingeht, so dass sie sich, wenn mehr davon vorliegt, in Seifensiedereien sehr gut verwerthen lässt.

*Unterscheidung des gemahlten reinen Caffees von Caffee-Surrogaten.* Müller (Archiv der Pharmacie CCI, 308) bekam von einer Behörde ein braunes dem gemahlten Caffee sehr ähnliches, grobes, mit „Caffee-Surrogat“ bezeichnetes Pulver zur Untersuchung und Entscheidung, ob es nicht wirklicher Caffee sey, den man billiger zu versteuern versucht habe. Müller ging nun für die Prüfung von der Ansicht aus, dass echter Kaffee keine Stärke enthalte, wohl aber ein Surrogat dafür, und dass Kalilauge die Stärke ausziehen werde; er schüttelte daher das erhaltene Pulver mit verdünnter Kalilauge eine angemessene Zeitlang, filtrirte die Flüssigkeit und versetzte sie nach gehöriger Verdünnung mit Jodlösung: es trat nun sogleich eine schöne blaue Färbung ein, und war das Untersuchungsobject somit ein wirkliches Surrogat.

**Zucker-Couleur.** Für die Bereitung des Traubenzuckers aus Stärke und wiederum daraus die der Zucker-Couleur (Jahresber. für 1866 S. 380), wie sie gegenwärtig sehr allgemein zum Färben sowohl des Biers als auch des Rums und anderer Flüssigkeiten verschieden beschaffen angewandt wird, hat Krötke (Polyt. Centralblatt 1872 S. 879—884) eine specielle Anweisung mitgetheilt, wonach sie von Jedermann im Kleinen wie im Grossen ausgeführt werden kann.

**Farben und Farbstoffe** mit Ausschluss von Anilinfarben. Unter dieser Beziehung hat Cr. Calvert (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 394; 414; 435; 454; 493; 513; 535; 573; 597 und 614) in der „Society of Arts“ zu London eine Reihe von Vorlesungen gehalten, welche abgesehen von Anilinfarben die sämtlichen übrigen wichtigeren Farben und Färbesubstanzen aus dem Pflanzen- und Thierreich (Gerbsäuren, Catechu, Berlinerblau etc. mit eingeschlossen) in wissenschaftlich-technischer Beziehung abhandeln, so dass ich hier nur auf die sehr interessante Arbeit hinweisen kann.

**Früchte.** Ueber eine grosse Anzahl von längst wohl bekannten Früchten und deren Kerne (Mandeln, Haselnüsse, Wallnüsse, Cocosnüsse, Elfenbeinnüsse etc. etc.) hat ferner Simmonds (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 958; 977 und 1038) in der „Society of Arts“ einen interessanten Vortrag gehalten, worin er die Production und den Gebrauch derselben abhandelt.

**Producte chemischer Fabriken in China.** Darüber sind von P. Smith (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 1008 und 1031) interessante Mittheilungen gemacht worden, welche Ref. der Nachlese anheimstellt.

**Pharmacie der Bibel.** In einer interessanten Abhandlung sucht Slugg (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. II, 804 und 826) nachzuweisen, dass die folgenden 45 Substanzen

Aloe	Feigen	Natron
Anis	Knoblauch	Olivenöl
Mandeln	Galläpfel	Onycha
Schwefelantimon	Galbanum	Palmen
Balsamum gileadense	Honig	Granatäpfel
Schwefel (Brinstone)	Ysop	Ricinus
Bdellium	Schierling	Safran
Calmus	Aloeholz	Schwamm
Campher	Kalk	Stacte (Storax?)
Cassia	Malven	Lavendel
Semen Cumini	Manna	Seife
Coriander	Hirse	Vermillon
Coloquinten	Münzen	Essig
Zimmet	Senf	Wachs
Weihrauch	Myrrhe	Wurmsamen

als Heilmittel bereits in der Bibel vorkommen und welchen Gebrauch man davon schon in uralten Zeiten gemacht hat. Er hat nicht speciell die Stellen angegeben, aber mit Hülfe einer sogenannten Concordanz wird man die meisten in der Bibel leicht finden und vielleicht noch andere Körper der Art darin entdecken.

## F. Geheimmittel.

1. *Sel Boergrave* eine Specialität belgischer Apotheken, von der etwa 60 Grammen in einer Schachtel für 6 Sgr. (!) verkauft werden, ist von Pfeiffer (Archiv der Pharmacie CXXIX, 26) untersucht worden. Aus einer der Apotheken war es nichts anderes als grob zerstoßenes Bittersalz, welches etwa  $\frac{1}{4}$  Proc. Krystallwasser verloren und dadurch ein etwas verwittertes Ansehen hatte, und welches 0,09 Procent Eisenoxyd beim Auflösen in Wasser zurückliess, herrührend wahrscheinlich von dem Zerstoßen im eisernen Mörser. Aus einer anderen Apotheke enthielt dasselbe 2 bis 3 Proc. Citronensäure beigemischt, und nach eingezogenen Erkundigungen soll diese Specialität eigentlich durch Vermischen von Bittersalz mit 1 Proc. Chlornatrium, 2 Proc. schwefelsaurem Kali und etwas Zucker bereitet werden.

2. *Carboline* ist eine Flüssigkeit, welche Dr. Phillips in Cöln zur Carboxygen-Beleuchtung anwendet, und welche nach einer Mittheilung im „N. Jahrbuche der Pharmacie XXXVII, 121“ eine Lösung von Naphtalin in Petroleum seyn soll.

3. *Pommade Galopeau* ist eine französische Specialität gegen Hühneraugen, wovon nach Pfeiffer (Archiv der Pharmacie CC, 165) etwa 10 Grammen in einem Opodeldoc-Gläschen für 1 bis 2 Franken verkauft werden, und welches nach demselben eine etwas gallertartige und mit concentrirter Essigsäure versetzte Salbenmasse von Stärkekleister und etwa 8 Proc. Schweineschmalz ist. Pfeiffer hat gefunden, dass die Hühneraugen, wenn sie nach Vorschrift des Abends beim Bettgehen mit dieser Masse oben auf und ringsum bestrichen und mit Goldschlägerhäutchen überdeckt werden, nach einer 3 bis 5maligen Behandlung in dieser Art meist von selbst abfallen, dass aber Personen mit empfindlicher Haut dieselbe nicht lange aushalten konnten, und hat daher Pfeiffer das Mittel in der Art zu verbessern gesucht, dass er die concentrirte Essigsäure zuerst mit Gummi-resina Ammoniacum und Galbanum emulgirt, dann Stärke zufügt, nun gelinde erhitzt, hierauf sogleich etwas Fett darüber streicht und endlich alles gut durch einander mischt.

4. *Croupplaster* bei Kindern auf den Hals zu legen. Ein solches messerrückendick auf weisses Leder gestrichenes und etwa

4 Centimeter im Durchmesser haltendes Pflaster amerikanischen Ursprungs, ist von Pfeiffer (Archiv der Pharmacie CC, 165) untersucht und als eine unvollständig coagulirte Stärke mit 6 bis 8 Tropfen Crotonöl erkannt worden.

5. *Haardung* von Prof. Langenbeck in Hannover ist eine Lösung von Hornstoff zur Düngung des Haarbodens und wird nach Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 264) erhalten, wenn man Raspelspäne von Horn mit siedendem Wasser erweicht, nach dem Abgiessen des Wassers mit dünner Kalilauge kocht, die Abkochung colirt und mit Salzsäure sauer macht, den dabei sich abscheidenden Hornstoff auf ein Colatorium sammelt, auswäscht, damit eine Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 30 Theilen Wasser völlig sättigt, den Ueberschuss abscheidet und sich dann für 80 Grammen der Lösung in einer Flasche 1 $\frac{1}{6}$  Thaler bezahlen lässt.

6. *Life for the hair* von Chevallier besteht nach einer Untersuchung von Piper (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVII, 233) aus 2000 Theilen Wasser, 1000 Theilen Glycerin, 15 Theilen Lac Sulphuris, 8 Theilen Schwefelblei und 1 Theil Schwefeleisen, parfümirt mit einigen Tropfen Rosmarinöl und Geraniumöl. Wird in Flaschen mit 50 bis 200 Grammen von der Mischung zu einem enorm hohen Preise angepriesen.

7. *Allen's world hair Restorer* (Allen's weltberühmter Haar-Wiederhersteller) wird in Flaschen mit 10 Unzen Inhalt zu 2 Thaler (!) verkauft. Derselbe ist nach Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XXI, 412) eine farblose wässrige Flüssigkeit mit einem feinpulverigen graugelben Bodensatz, riecht angenehm aromatisch, zimmetähnlich und schmeckt säuerlich, aromatisch und süsslich zusammenziehend. Der Bodensatz darin beträgt 90 Gran und ist durch ein wenig Schwefelblei gefärbter Schwefel und die Flüssigkeit enthält 125 Gran Bleizucker und 1480 Gran Glycerin aufgelöst.

8. *Haar-Restorer* von Apotheker Brabender in Cleve ist nach Wittstein (am angef. O.) eine 12 Unzen betragende farblose, angenehm nach Orangenblüthen riechende Flüssigkeit in platten blauen Flaschen, welche für 25 Sgr. verkauft wird, und worin Wittstein 73 Gran Bleizucker, 250 Gran unterschwefligsaures Natron und 260 Gran Glycerin fand.

9. *Bandourmpillen von Peschier*. Dazu wird aus dem „Württ. pharmaceutischen Wochenblatt“ im „N. Jahrbuche für Pharmacie XXXVIII, 233“ das folgende Recept mitgetheilt:

R. Gummi arabici  
Saponis medicati  
Calomelanos ana 8,0 Grm.  
Stanni pulverati 15,0 „



Ol. Filic. aether. 30,0 Grm.

Pulv. Filic. maris 60,0 „

M. f. Pil. Nro. 240. Argentio obduct. divide

in Scatul Nro. 12. D. S. Alle 2 Stunden 5 Pillen.

Hager hatte dann bald darauf das Recept zu diesen Pillen in seine „Pharmac. Centralhalle XIII, 408“ nicht unwesentlich verschieden aufgenommen, wie folgt:

R. Gummi arab.

Saponis medicati

Calomelanos ana 0,5 Grm.

Extr. Filicis 0,2 „

Stanni pulverati 1,0 „

Rhiz. Filicis pulv. 4,0 „

M. f. Pil. Nro. 240 argento obductae. D. S. Alle 2 Stunden 5 Pillen.

Auf diese Differenz machte dann die „Bunzl. Pharmaceut. Zeitung XVII, 587“ aufmerksam, worüber sich Hager (Centralhalle XIII, 425) rechtfertigt und schliesslich hinzufügt, dass die Peschier'schen Bandwurmpillen von je an die folgende Vorschrift gehabt hätten:

R. Extr. Filicis aeth.

Rhizom. Filicis pulv. ana 1,6 Grm.

M. f. Pil. Nro. 20. Consp. Lycopodio. D. S. Abends und Morgens je 10 Pillen zu nehmen.

10. *Maikur-Thee*. Im Jahresberichte für 1870 S. 500 ist über diesen Thee mitgetheilt worden, was Laube davon angegeben hatte. Michel (Pharmac. Central-Anzeiger 1872 S. 23) berichtet noch Weiteres darüber und schliesst die Bereitung des Thee's nach Gewichts-Verhältnissen der Ingredienzen daran. Der Thee wird nicht allein in Tyrol und Salzburg mit viel Gläubigkeit gekauft und getrunken, sondern er geht auch alljährlich in Tausenden von Paqueten über die Grenze ins deutsche Reich. In den Oesterreichischen Ländern verfertigt ihn nicht allein jeder Apotheker, sondern auch jeder Droguist und Materialist zwar nach eignen Vorschriften, aber Sennesblätter und Glaubersalz bleiben doch überall vorherrschend, und beobachten auch alle Fabrikanten eine gleiche Verpackung, nämlich in mit rother Schrift bedruckten Papierbogen, und der von allen stets gleichlautende Text erklärt sich leicht dadurch, dass für diese „Kostbare Mai-Cur“ Formulare in jeder halbwegs grösseren Stadt vorrätig sind und an Jedermann verkauft werden. Michel schliesst folgendes Recept dazu an:

R. Fol. Sennae ind.

Natron sulphur. ana 360

Rad. Graminis

Fl. Chamom. vulg. ana 180

Rad. Caric. arenar.

„ Foeniculi

Rad. Liquirit.  
 „ Petroselini  
 „ Polypodii  
 „ Taraxaci  
 Sem. Foeniculi ana 60  
 Rad. Sarsaparillae  
 Herb. Fumariae  
 „ Tanaceti  
 „ Trifol. fibr.  
 „ Jaceae  
 Flor. Malvae vulg.  
 Flor. Sambuci ana 30  
 m. D.

11. *Maizena* ist nach K. Andrée (Bunzl. Pharmaceutische Zeitung XVII, 155) nicht Maisstärke, wie im Jahresberichte für 1865 S. 205 mitgeteilt worden, sondern die Stärke oder das Mehl aus der Frucht von der *Corypha cerifera*, welche in den brasilianischen Provinzen Ceara und Rio Grande wächst, und von welcher Palme auch das sogenannte *Carnuaba-Wachs* (Jahresber. für 1869 S. 345) gewonnen wird, von dem man alljährlich für 1 Million Milreis (à 20 Gr.) ausführen soll.

Die jetzt von 12 bis 26 folgenden Geheimmittel sind sämtlich von Hager (Pharm. Centralhalle XIII, 297) untersucht worden:

12. *Antispasmodischer Syrup gegen den blauen Husten* (Keuchhusten) von Desaga ist ein schwach mit Rosanilin gefärbter, etwas Alkalicarbonat enthaltender angenehm süß und hintennach wenig merklich scharf schmeckender Syrup.

13. *Schwefelseife, aromatische* von Heger, zum Reinigen der Zähne und des Mundes, ist eine harte, aussen schwefelgelblich beschlagene, innen etwas durchscheinende graubraune Masse aus Seife mit 10 Procent unterschwefligsaurem Natron, parfümirt mit einer geringen Menge eines melissenähnlich riechenden Oels.

14. *Eau de Quinine* oder Glycerin-Haarwasser mit Chinaextract von A. Heinrich in Leipzig ist eine Mischung von 2 Grammen Perubalsam, 6 Grammen Ricinusöl, 60 Grammen Rum, 35 Grammen Wasser, und 5 Grammen einer Tinctur von rother China.

15. *Elizir für sexuelle Schwäche bei Frauen und Männern* des Ap. Dr. Tiedemann, beträgt 135 Grammen einer dunkelbraunen weinartigen und gewürzhaften Flüssigkeit aus einem Auszuge unreifer Pomeranzen mit Wein bestehend. Die Einreibung daneben ist eine gelbliche angenehm riechende Flüssigkeit in gleich grossem Glase, und besteht aus Spiritus mit kleinen Mengen wohlriechender Oele und einem Storaxauszuge.

16. *Elixir of Life bitter* von J. Wolff ist ein Brantwein, bereitet aus 1 Gramm Aloe, 10 Grammen Zimmet, 2,5 Grammen Kalmus, 5 Grammen Angelicawurzel, 0,6 Grammen falschem Saffran, 10 Grammen Zuckercouleur, 215 Grammen Glycerin, 180 Grammen Weingeist und 350 Grammen Wasser.

17. *Busma* (Rusma?), ein Enthaarungsmittel von E. Bühlingen in Leipzig ist ein Gemisch von 2 bis 3 Theilen Schwefelarsenik und 15 Theilen gepulvertem Aetzkalk. Preis 1 Rthl.!

18. *Gesundheits-Speise-Gewürz* von Redeke ist ein Gemisch von 3,4 Grammen Schwefelblumen, 2,5 Gramm Enzianpulver und 3,1 Gramm gepulvertem schwarzen Senf.

19. *Gout- und Rheumatic-Pills* von Cross in Cardiff sind 25 Stück von 0,2 Grammen schweren und mit Lycopodium 'conspersgerten Pillen, welche als wesentlich schwefelsaures Chinin, Gutti, Jalapenharz und etwas Rhabarber enthalten.

20. *Heilstein* von Kallenberg in Klein-Furra bei Nordhausen ist gebrannter Alaun in Stücken, mit Eisenchlorürlösung getränkt und dann wieder getrocknet.

21. *Hegersalbe* oder Kühlwachs von Heger betrifft eine kleine Schachtel von Holz mit Harzcerat oder gelbem Cerat.

22. *Toiletten-Geheimniss, medicinisches*, von Dr. M. Lesser, ein Karton mit schwarzem Glanzpapier, enthaltend: einen gestrickten *Seiflappen*; eine *Porcellandose* mit 40 Grammen Toiletten-Wasch-Cream, der ein Gemisch von Fett, Seifenpulver und Rosenwasser ist; ein *Pulverglas* mit 60 Grammen Toiletteneis, welches eine weiche campherartige Salbe aus Fett, Wachs und Wallrath oder Cacaobutter ist; 100 Grammen *Kräutermilch* aus Rosenwasser, etwas Glycerin, Zinkoxyd und vielem präparirten Talkstein, und 50 Grammen *Teint-Poudre* aus Talkstein mit wenig Magnesia und durch Cochenille schwach roth gefärbt. Alles zusammen kostet 2 1/2 Rthlr.

23. *Ozonogen* oder *Ozon-Entwickler* von G. Gaertner in Stuttgart. Ein etwa 1/6 Liter grosses Glasgefäß mit Holzkohle gefüllt, die mit deutschem Terpenthinöl getränkt ist, für 1 Rthl. (!)

24. *Schmerzstillende und nervenberuhigende Essenz* von Küster ist ein Gemisch von 1 Gramm Kreosot, 1 Gramm Rosmarinöl, 3 Grammen Nelkenöl, 4 Grammen Spiritus und 2,5 Grammen Aether.

25. *Tanninöl* von Gädicke in Berlin, ist eine Lösung von Tannin in Glycerin, parfümirt mit Bergamottöl, Apfelsinenöl, Pelargonienöl etc.

26. *Wundersaft* von Zeidler in Berlin in 5 Nummern: 1) gegen Gicht und Rheumatismus, 2) gegen Brust- und Lungenleiden, 3) gegen Magen- und Unterleibsaliden; 4) gegen Epilepsie, und 5) gegen Schwäche-Zustände bei Jung und Alt. Nro. 1 ist ein Gemisch von 100 Grammen Farinzucker, 135 Grammen Wasser und 10 Grammen ammoniakalischer Guajacholzinctur. Nro. 4 ist eben so zusammengesetzt, enthält aber die doppelte Menge von der Guajacholzinctur.

Die nun von 27 bis 59 folgenden Geheimmittel sind von Schädler (Industrieblätter für 1872 und Hager's Pharmaceutische Centralhalle XIII, 297) untersucht worden:

27. *Berenizon* von Dr. Ch. Wortley soll ein Haarwuchs beförderndes Mittel seyn. Besteht aus 3 Grammen Perubalsam, 3 Grammen Ricinusöl, 4 Grammen Chinarindentinctur, 85 Grammen Spiritus und 40 Grammen Rosenwasser. Für 1 Rthlr.!

28. *Birkenbalsam* von Dr. Lengiel, ein Schönheitsmittel. Besteht aus 5 Grammen Wasserglas, 2 Grammen Pottasche, 1 Gramm Seife, 5 Grammen Gummi arabicum, 10 Grammen Glycerin und 100 Grammen Wasser. Für  $1\frac{1}{3}$  Rthlr.!

29. *Eau capillaire progressive pour retablir la Couleur naturelle des Chevaux et de la Barbe*. Formule rationelle. Succes garanti. Von Dr. Brimmeyer. Ist eine Lösung von 4 Grammen unterschwefligsaurem Bleioxyd-Natron mit unbedeutenden Mengen von Wismuthoxyd in 100 Grammen Rosenwasser. Preis  $1\frac{1}{3}$  Rthlr.

30. *Galene-Einspritzung* von Schwarzlose Söhne in Berlin. Eine Mischung von 3 Grammen sulfocarbonsaurem Zinkoxyd, 20 Grammen Gummi arabicum, 2 Grammen Opiumtinctur und 100 Grammen Wasser. Preis 2 Rthlr.!

31. *Haar-Conservirungs-Pomade* von Dr. J. Brown aus Wien. Besteht aus 50 Grammen Pomade mit Pyrogallussäure und Kalilauge schwarz gefärbt.

32. *Injection* von Dr. Vardy. Besteht aus 1 Grammen essigsaurem Zinkoxyd, 30 Grammen Rautenessig, 15 Grammen Gummi arabicum und 90 Grammen Brunnenwasser, röthlich gefärbt. Hierzu noch eine Holzschachtel mit 15 Pillen aus Seife und Althäpolver. Preis  $1\frac{1}{2}$  Rthlr.

33. *Kaiserbalsam* oder *Antirheumaticum* von J. Zimmermann in Berlin. Besteht aus 45 Grammen einer der Rosmarinsalbe ähnlichen Fettmischung, 2 Grammen Campher und 2 Grammen Jodkalium. Preis 1 Rthlr.!

34. *Mittel gegen Krämpfe für Säuglinge, Epilepsie* etc. von ? Umfasst 8 Pulver, wovon jedes aus 0,25 Grammen Zinkoxyd, 0,25

Grammen Beifusswurzelpulver und 0,5 Grammen Zucker besteht, und welche zusammen 1 Rthlr. kosten.!

35. *Mittel gegen Krampf und Tobsucht* von Krannich. Umfasst 4 Flaschen, wovon jede eine Lösung von 5 Grammen Bromkalium in 150 Grammen Wasser enthält, und wovon eine mit Indigocarmin blau gefärbt ist. Alle 4 kosten  $3\frac{1}{3}$  Rthlr.!!

36. *Original Pasta-Pompadour* von Dr. A. Rix Wittwe gegen Sommersprossen, Leberflecken etc. Ist ein sehr ranziges Gemisch von fein geriebenen entschälten bitteren Mandeln und Cold Cream oder Wachspomade, wovon 25 Grammen 1 Rthlr. kosten.

37. *Schutzmittel gegen geheime Krankheiten* von A. Widmer. Besteht aus 180 Grammen Wasser und 4 Grammen schwefelsaurem Bleioxyd, und kostet doch 1 Rthlr.

38. *Stipticum* von Prof. Cohn für innere und äussere Krankheiten, speciell Syphilis etc. Besteht aus 1 Gramm schwefelsaurem Zinkoxyd, 5 Grammen Gummi arabicum und 120 Grammen Brunnenwasser. Preis 1 Rthlr.

39. *Sichere Hülfe allen Geschlechtskranken* von Dr. Pedro Ritsio in Amerika. Ist ein Pulver, bestehend aus 5 Grammen Eisenpulver, 5 Grammen Zimmet, 12 Grammen Natronbicarbonat und 12 Grammen Milchzucker, mit einigen Tropfen Anisöl. Preis 5 Rthlr.

40. *Befreiung vom Bandwurm* von Dir. Mix in Berlin. Besteht 1) aus einer Lösung von 0,3 Grammen Chininum sulphuricum mit einigen Tropfen Salzsäure in 200 Grammen Wasser zur Lösung gebracht, und einer Schachtel mit 12 Grammen Koussopulver. Preis  $1\frac{1}{3}$  Rthlr.

41. *Mannbarkeitssubstanz, ein Eisenpräparat* von Dr. Koch ist nur eine Mischung von gutem braunen Syrup, Orangenwasser, Rosenwasser und Arrac. Mithin kein Eisen.

42. *Jugendspiegel*, ein zuverlässiger Rath und sichere Hülfe für Geschwächte und Impotente von Bernhardi in Berlin. Für 20 Thaler (!!) erhält man 2 halbe Quartflaschen, welche mit Wasser verdünnt und gewöhnlich schon in Gährung begriffenen Honig enthalten.

43. *Flechtenmittel* von B. Reichel in Apolda. Besteht in etwa 30 Grammen einer grün gefärbten Mischung von Wachs und Schweinefett.

44. *Mycathanaton* von Vilain, ein Mittel gegen Hausschwamm, ist eine klare fast farblose Mischung von Kochsalz, Alaun, Schwefelsäure und Wasser mit Spuren und (wahrscheinlich von der Schwefelsäure herrührend) von Arsenik.

45. *House preservative* gegen Hausschwamm von Klippel & Hornig. Ist eine dunkelbraune stinkende flüssige Mischung von roher Carbolsäure und etwas kaustischer Natrolauge, und kann selbst erhalten werden, wenn man  $\frac{1}{2}$  Pfund festes kaustisches Natron in 1 Pfund Wasser löst und die Lösung mit 10 Pfund roher Carbolsäure gut durchschüttelt.

46. *Augenwasser* von Kraft in Calbe. Ist eine Lösung von 0,5 Grammen rohen und eisenhaltigen Zinkvitriol in 70 Grammen eines schlechten und schlammig sedimentirenden Brunnenwasser.

47. *Nervengeist* von Antoni Tonossi ist eine Lösung von 2 Grammen Rosmarinöl und 2 Grammen Lavendelöl (beide von den schlechtesten Handelssorten) in 100 Gramm. Spiritus. Preis 16 Sgr.

48. *Lesington American Pills* von Boldt. Eine Schachtel mit 72 Pillen, welche 24 Gr. kosten, und welche aus Rhabarber, Scammonium und Seife bestehen.

49. *Kindermehl* von Nestle in Berlin. Besteht aus 40 Proc. Zucker und Milchzucker, 5 Proc. Fett, 15 Proc. Proteinstoffen, 30 Proc. Dextrin und Stärke. Es ist offenbar ein aus Weizenmehl, Eigelb, condensirter Milch und Zucker hergestelltes und zu einem mittelfeinen Pulver gebrachtes Backwerk, welches gelblich gefärbt ist, angenehm schmeckt, sehr leicht verdaulich ist und sehr ernährend seyn muss, wenn nur der Preis ein entsprechender wäre.

50. *Injection* von Dr. Vesper gegen Syphilis etc. Ist eine Lösung von 3 Grammen Bleizucker, 90 Grammen Mucilago Gummi Senegalensis und 2 Grammen Opiumtinctur in 100 Grammen Wasser. Preis 3 Rthlr.!!

51. *Haar-Färbetinctur* von Royer. Besteht aus 150 Grammen einer Eichenrinde-Abkochung mit etwas Soda.

52. *Bart-Erzeugungstinctur* von Royer. Ist eine Lösung von 10 Grammen Kochsalz in 150 Grammen eines künstlichen und fuseligen Franzbrantweins mit 2 Grammen einer Muskatblüthentinctur.

53. *Dr. Matthaei's Universalpillen* von F. Jaspers in Cleve. Ein sogenanntes Pillenglas mit Holzdeckel, worin 200 schwarze glänzende Pillen von gewöhnlicher Grösse enthalten sind, welche hauptsächlich aus Ammoniakgummi, Guajacharz und Senneblätterpulver verfertigt worden sind.

54. *Heilmittel der Nervenleiden, Krämpfe* etc. vom Lehrer Kraetke. Besteht aus 3 Flüssigkeiten, von jeder etwa 6 Grammen, welche sämmtlich *Arnikatinctur* sind, die eine *braungelb* gefärbt und ein wenig Jod enthaltend, die andere *blau* und die dritte *roth* gefärbt.

55. *Hämorrhoidenpulver* von Wolff. Eine Schachtel mit 10 abgetheilten und 4 Grammen schweren Pulvern, welche aus über

65 Proc. Schwefelblumen, 15 Proc. weisser Magnesia und 10 Proc. des Pulvers von Oesterreichischer Rhabarber bestehen.

56. *Pillen* von Redlinger in Augsburg. Eine Schachtel mit 15 fast 0,1 Gramm schweren Pillen, welche in Summa 0,25 Grammen Calomel und ausserdem Jalape, Enzianpulver und Enzianextract enthalten (Vergl. Jahresber. für 1867 S. 407).

57. *Mundwasser* von Bier in Wien. Ein viereckiges Fläschchen mit 110 Grammen einer klaren gelblichen Flüssigkeit, welche eine Lösung von 5 Tropfen Pfeffermünzöl in 42 Grammen Spiritus und 67 Grammen eines schwachen wässrigen Aufgusses von Melissenkraut ist.

58. Dr. Scott's *Blutsaft* oder *Krankheil*, die Kunst, das menschliche Leben zu verlängern, sich von jeder Krankheit zu befreien und sich vor derselben zu schützen, ist eine graubraune und trübe Flüssigkeit, welche 220 Grammen wägt und enthält 22,0 Weingeist, 60,0 Zucker, 1,2 Pflanzensäuren (Aepfelsäure, Essigsäure, Citronensäure), 1,5 gummöse Stoffe, 1,3 fettes Oel, 130,0 Wasser und 0,8 Schmutz (Bodensatz). Vielleicht ein saurer künstlicher Apfelwein, mit Weingeist, Zucker, Mandelsyrup und Stiefmütterchen Aufguss versetzt.

59. *Orientalisches Extract* von Rothe et Co. in Berlin, ein Enthaarungsmittel, welches mit dem Orient nichts Specielles zu thun hat, indem es etwa 60 Grammen einer grünlich grauen, breiartigen Masse betrifft, welche nur aus Calciumsulfhydrat besteht, mit wenig Lavendelöl parfümirt, und welche 1 Rthlr. (!) kostet. — Dieses Mittel ist schon vor etwa 16 Jahren von Böttger erfunden, und nach Reveil erhält man eine gute Masse, wenn man 50 Gramm. abgetropftes breiförmiges Calciumsulfhydrat mit 25 Gramm. Unguentum Glycerini, 20 Gramm. Stärke und 25 Tropfen Citronenöl vermischt, und die Masse alle 8 Tage frisch bereitet. Ref.

Die jetzt noch folgenden 7 Geheimmittel sind nun von Hager und Schädler unter Mitwirkung eines anderen Chemikers oder von anderen Chemikern (Industrieblätter für 1872 und Hager's Pharmaceutische Centralhalle XII, 297) untersucht worden:

60. *Bickel'scher Thee* bei Verstopfung etc. Besteht nach Hager & Selle aus 3 Theilen Cassia lignea, 3 Th. Anis, 4 Th. Kümmel, 4 Th. Fenchelsamen und 20 Th. Sennesblätter.

61. *Asthma-Thee* von Dr. Orlein. Ist nach Schädler & Selle ein Gemisch von 8 Theilen Süssholz, 6 Th. Althäwurz, 5 Th. Isländischem Moos, 2 Th. Marrubium und 2 Th. eines dem Bitterklee ähnlichen Krauts.

62. *Amerikanischer Universal-Blutreinigungs-Thee* von Dr. Kuhr. Ist nach der gemeinschaftlichen Untersuchung von Kuhr und Selle ein Gemisch von 10 Theilen weissem Andorn, 10 Th.



Althäwurzel, 10 Th. Süßholz, 10 Th. Sassafrasholz, 5 Th. Anis, 5 Th. Coriander, 5 Th. Fenchelsamen, 4 Th. Klatschrosen, 2 Th. Lavendelblüthe, 1 Th. Sennesblätter, 1 Th. Pfeffermünze, 1 Th. Schafgarbenblüthen und 1 Th. Baldrianwurzel.

63. *Epilepsiemittel* von Jacoby in Berlin. Betrifft 2 Schachteln, jede mit 60 Pillen, die einen mit Veilchenwurzelpulver bestreut und die anderen versilbert, die ersteren zur Kur und die anderen zur Nachkur, beide aber gleich zusammengesetzt, und enthalten die 60 Pillen zusammen nach der Untersuchung von Kranier 3 Grammen Zinnoxid, 2 Grammen phosphorsaure Kalkerde, 0,5 Grammen Rhabarber und 0,5 Grammen Beifusswurzel. Der Preis = 3 Rthlr.!!

64. *Pommade tannique rosée*. von Filliol et Andoque ist nach Manno eine Salbenmischung von 11,4 Theilen Bleizucker, 7,5 Th. Schwefelblumen und 100 Th. Fettsubstanz mit Parfüm. Mithin auch jetzt noch kein Tannin (Jahresb. für 1861 S. 458).

65. *Königstrank* von Jacobi in Berlin, wie derselbe in Wien von einem Apotheker öffentlich angepriesen war, wurde bei einer von dem Wiener Stadtphysicate (Industrieblätter IX, 283) veranlassten Untersuchung bestehend gefunden aus einer röthlichen und stark moussirenden Flüssigkeit, die sich als eine mit Himbeersaft versetzte Tamarinden-Abkochung mit weinsaurem Kali und doppelt kohlensaurem Natron herausstellte.

66. *Kumys*, wie derselbe von einem Berliner Weltbeglucker in Wien zum Verkauf ausgedoten worden war, wurde von Kleitzinsky (Industrieblätter IX, 283) als eine milchähnliche Flüssigkeit befunden die nur Milchzucker in Wasser gelöst enthielt, mit geringen Mengen von milchsaurem Natron und anderen Natronsalzen, aber weder Kalisalze noch Proteinstoffe auswies.

#### Druckfehler:

- S. 98 Z. 20 von unten lies c anstatt l.  
 S. 299 „ 19 „ „ „ werden anstatt worden.  
 S. 408 „ 4 „ „ „  $C^5H^{12}O^6$  anstatt  $C^5H^{12}D^6$

### III. Toxicologie.

Von

**Dr. A. Husemann,**

Professor der Chemie und Physik in Chur.

#### A. Anzeige toxicologischer und pharmacologischer Werke allgemeinen Inhalts.

1. Tanner, Thomas Hawkes, Memoranda on poisons. Third edition. London. H. Renshaw. XII u. 139 pp.
2. Bonnal, Leçon sur l'empoisonnement en général. Bordeaux, impr. Gonouillon. 8. 85 pp. 1871.
3. Jacob, poisons et contrepoisons dévoilés. Paris, impr. Alcan-Lévi. 16. 30 pp. 1871.
4. Monferrante, Manuale pratico di ricerche tossicologiche. Napoli.
5. Dragendorff, G., Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat. Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte. Drittes (Schluss-) Heft. St. Petersburg. Karl Röttger. 8.
6. Pereira, elements of materia medica and therapeutica. Edited by Robert Bentley and Theophilus Redwood. New edit. London, Longmans. Roy. 8. 1116 p.
7. Garrod, Alfred Baring. The essentials of materia medica and therapeutica. London, Longmans.
8. Binz, C., Grundzüge der Arzneimittellehre. Ein klinisches Lehrbuch. 3., nach der Pharmacopoe des deutschen Reichs bearbeitete Auflage. 8. 244 pp. Berlin, Hirschwald.
9. Richter, Hermann Eberhard, Arzneitaschenbuch zur deutschen Reichspharmacopoe. Dresden, Meinhold u. Söhne. 12. IV u. 202 pp.
10. Knebusch, Theodor, vollständiges Taschenbuch bewährter Heilmethoden und Heilformeln für äussere Krankheiten einschliesslich der Augen-, Ohren- und Zahnkrankheiten. 2. ganz umgearbeitete und durch die neueren Erfahrungen in der chirurgischen Therapie bereicherte Auflage. Erlangen, Enke. 8. VIII, 516 pp.
11. Kolb, C., Grundriss der Arzneimittellehre. 2. verm. u. verbesserte Auflage. Braunschweig, Wreden. 12. 8. u. 330 pp.
12. Roth, die Arzneimittel der heutigen Medicin mit Formeln ihrer Anwendung u. e. therapeut. Repetitorium als Anh. Taschenbuch für Aerzte. Würzburg, Stuber. 8. XV, 199 pp.
13. Schmidt, Th., Compendium der geneesmiddel-leer. Met 223 tusschen den tekst gedrukte voorschriften. Bewerkt, in verband met de Pharmacopoea Nederlandica editio ultra, naar de 2e Hoogduitsche uitgave door J. Broeksmid. 1e afl. Maassluis, J. van der Endt. 8.
14. Fristedt, R. F., Lärobok i organisk pharmacologi. Häft 1. Syntetisk—Personatæ. Upsala, W. Schultz. 8. sid. 1—150.
15. Binz, C., abrégé de matière médicale et de thérapeutique. Traduit de

- l'allemand sur la deuxième édition par J. Alquier et Courbon. Paris, Germer Baillière. 18. VI—335 pp.
16. Baron, A., praktische Beiträge zur Arzneimittellehre, enth. die neuesten Erfahrungen über Heilanzeigen der wichtigsten homöopath. Mittel. Eine Ergänzung zu jeder Arzneimittellehre. Lpz. Fr. Fleischer.
  17. Wythes, J. H., The physicians dose and symptom book. Containing the doses and use of all the principal articles of the materia medica and officinal preparations. X. edition. Philadelphia. 18. 277 pp.
  18. Agenda-formulaire des médecins-praticiens et carnet de poche réunis, avec un nouveau livre-journal des visites; publié par Antonin Bossu, avec le concours de Blache, Gibert, Ricord et Calvo, etc. 1872. Paris, Delahaye. 12. 196 pp.
  19. Formulae conventionales frequentissime occurrentes in nosocomio Rheno-Trajectino, in aegrotantium, medicorum, eorumque quibus medicamenta parandi est mandata provincia commodum collegit H. C. A. L. Fock. Trajecti ad Rhenum, apud Fratres van der Post. smal 8. 44 bl.
  20. Green, Horace, selections from favourite prescriptions of living American practitioners. New York. 8. 214 pp.
  21. Mottola, Teodoro, formulario terapeutico di medicina pratica con appendice sulle malattie delle donne e dei bambini, ricavato dalle lezioni cliniche del Marcello Sogliano e di altri illustri clinici italiani e stranieri. Napoli, tipografia De Angelis. 32. XVI—256 pp.
  22. Napheys, G. H., modern medical therapeutics. A compendium of recent formulae, and specific therapeutical directions. Third edition, revised and improved. Philadelphia. 8. 496 pp.
  23. Nighant Bhâshâ. Names of medical substances and their properties, according to the Hindi system of medicine. By Madan Pâl. Dehli, 1869. 8. 168 pp.
  24. قرآبادین قادری Qarâbâdin-i-Qâdiri. Medical prescriptions according to the Greek system, in Persian, by Muhammed Akbar. Dehli, 1870. 8. 468 pp.
  25. قرآبادین زکائی Qirâbâdin-i-Zakâi. Medical prescriptions according to the Arabian system of medicine. in Persian, by Hakim Zaka-ullah Khân. Dehli, 1870. 8. 272 pp.

Von den pharmacologischen Schriften allgemeinen Inhalts wurde uns der Grundriss der Arzneimittellehre von Kolb zur Besprechung übermittelt. Dieses kleine pharmacologische Buch, welches in zweiter vermehrter Auflage vorliegt, ist für praktische Aerzte und Studierende, besonders als Repetitorium recht brauchbar und besitzt vor den Büchern von Binz, Roth und ähnlichen mancherlei Vorzüge. Es würde seinen Zweck noch besser erfüllen, wenn das Erscheinen der neuen Pharmacopoea Germanica abgewartet wäre; denn wenn auch die Arzneimittellehre als Wissenschaft von den Staatspharmakopöen unabhängig ist, so hat doch der Arzt das Bedürfniss, in seinen Compendien über Materia medica Aufklärung über die Beschaffenheit der Präparate zu erhalten, die er aus der Apotheke zu verschreiben hat, und dass die Pharmacopoea Germanica mancherlei Neuerungen hat, die er kennen muss, braucht hier nicht erörtert zu werden.

## B. Einzelne Gifte und Arzneimittel.

1. Waldmann, W., Was sind und wie wirken Sauerstoff- und Ozonsauerstoff (?) -Inhalationen? Zur Klärung dieser Frage veröffentlicht. Berlin, Hirschwald. gr. 8. 27 pp.
2. Puisrye, C. de, de inhalation sulfureuse et de la pulvérisation dans le

- traitement des maladies des voies respiratoires (bronchite, pharyngite, laryngite chroniques). 3e édition. Paris, Germer Baillière. 8. 36 pp.
3. Kossatz, Emil, Ueber Intoxication mit Senkgrubengas. Diss. Berlin. 8. 32 pp.
  4. Clarke, E., and R. Amory, the physiological and therapeutical action of the Bromide of Potassium and Bromide of Ammonium. 12. Boston.
  5. Grohnwald, Carl, prakt. Zahnarzt in Berlin, das Stickstoffoxydul als Anästheticum. Berlin, Gutmannsche Buchhandlung. 46 pp. und eine lithogr. Tafel.
  6. Köhler, Herm., Ueber Werth und Bedeutung des Sauerstoffhaltigen Terpenthinöls für die Therapie der acuten Phosphorvergiftung. Nach klinischen Beobachtungen und physiologischen Experimenten. Halle, C. E. M. Pfeffer. 8. 78 pp.
  7. Tommasi, Sur un nouveau dissolvant de l'iodure plombique et de son application à la pharmacie. Paris, impr. Baqqu & Co. 8.
  8. Hermanns, Franz, Toxikologische Studien über Kalium- und Natriumchlorid. Marburg. 8. 38 pp.
  9. Schiele, August, Ueber Vergiftung durch Kohlenoxyd. Berlin. 8. 29 pp.
  10. Bouvier, C., Pharmakologische Studien über den Alkohol. Berlin, Aug. Hirschwald. 8. 64 pp.
  11. Rabow, Ueber die Wirkung des Alkohols auf die Körpertemperatur und den Puls. Strassburg. 8. 30 pp.
  12. Trall, R. T., der Alkohol u. seine Verbannung aus unserem Arzneischatze. Die Quintessenz einer Reihe in London gehaltener Vorträge. 1. Lfg. Schwelm, Wortmann. gr. 8. S. 1—48.
  13. Marvaud, Étude de physiologie thérapeutique. L'Alcool son action physiologique, son utilité en hygiène et en thérapeutique. Avec 20 planches lithographiées. Rozier. 8. VIII u. 160 pp.
  14. Challard, Th. Ch., étude expériment. et clinique sur l'absinthisme et l'alcoolisme. Paris.
  15. Horand et Peuch. Du Chloral, études cliniques et expérimentales, recherches de ses antidotes. In 8. Masson.
  16. Pavesi, Carlo, del cloralio idrato e sue nuove proprietà antisettiche, antifermentative e disinfettanti. Mortara 1871, tip. Capriolo. 8. 48 p.
  17. Langgaard, Alexander, Ueber Chloralhydratstoff und dessen Einwirkung auf den thierischen Organismus. Berlin. 8. 33 pp.
  18. Rosenbach, J., Untersuchungen über den Einfluss der Carbonsäure gegen das Zustandekommen der pyämischen und putriden Infection bei Thieren. Göttingen, Rob. Peppmüller. 8. 39 pp. und 4 Tafeln.
  19. Tabourin, Note relative à l'action de la coralline sur l'homme et les animaux. Lyon, Imprim. Pitat aîné. 8. 24 pp.
  20. Villard, F., du Hachisch. Etude clinique, physiologique et thérapeutique. Paris, A. Delahaye. 8. 72 pp.
  21. Fraser, Thomas R., On the Kombé arrow poison (*Strophantus hispidus* DC.) of Africa. (From the Journ. of Anatomy and Physiology.) Sep. Abdr.
  22. Lefort, J., mémoire sur la répartition de l'atropine dans la feuille et la racine de belladone, lu à l'académie de médecine, le 21 novembre 1871 et le 23 février 1872. Paris, impr. Cusset et Ce. 8. 13 pp.
  23. Fortin, Etude sur le sulfate de quinine Coccoz.
  24. Petrini, Des injections hypodermiques de chlorhydrate de narcéine. Paris 1871.
  25. Falck, Ferd. Aug., Toxikologische Studien über das Hydrocotarin. 8. 24 pp.
  26. Quehl, Max, Ueber die physiologischen Wirkungen des Apomorphins. Halle. 8. 40 pp.
  27. Fraser, Thomas R., Experimental research on the antagonism between the action of Physostigma and Atropia. From the Trans-

- actions of the Royal Society of Edinburgh. Vol. XXVI. Folio. p. 529–713.
28. Fayrer, J., The Thanatophidia of India. Being a description of the venomous species of the Indian peninsula, with an account of the influence of their poison on life, and a series of experiments. London, J. u. A. Churchill. Folio. 151 pp.
  29. Brzezinski, J., der Kumys und dessen Anwendung in der Therapie. Berlin. Gutmann.
  30. Richter, Herm. Eberh., über Milch- und Molken-Kuren. 2., wesentlich verm. Abdr. Leipzig. O. Wigand. gr. 8. VII, 54 pp.
  31. Jochheim, Ph., die Wirkungsweise der respirablen Gase. Indicationen und Contraindicationen derselben bei ihrer Anwendung im Gascabinet. Erlangen, Enke. gr. 8. 26 pp. m. eingedr. Holzschn.
  32. Manassein, W., Ueber die Dimensionen der rothen Blutkörperchen unter verschiedenen Einflüssen. Histologische Beiträge zur allgemeinen Pathologie und Pharmakologie. Berlin. A. Hirschwald. 8. LXVI und 64 pp.
- 

## a. Unorganische Gifte und Arznelmittel.

### 1. Schwefel.

*Schwefelwasserstoff.* — Dass die in Paris so oft beobachteten Zufälle der beim Ausräumen von Cloaken beschäftigten sog. Vidangeurs auch bei uns vorkommen können, beweisen zwei Fälle von Vergiftung durch Senkgrubengas, welche auf der Frerichs'schen Klinik in Berlin beobachtet wurden und von Kossatz (Lit. Vzchn. 3) mitgetheilt sind. Durch die Feuerwehr rasch an frische Luft gebracht, erholten sich beide Patienten bald aus der Bewusstlosigkeit wieder und waren in einigen Tagen ganz wiederhergestellt; bei dem einen scheint eine geringe, auf Hyperämie zu beziehende(?), Bronchial- oder Lungenaffection (blutige Sputa) am 2. Tage sich entwickelt zu haben, die aber schon am folgenden Tage verschwunden war.

### 2. Chlor.

*Chlorwasserstoffsäure.* — Zur pathologischen Anatomie der Salzsäurevergiftung im Vergleiche mit der Intoxication durch Aetzkali bringt G. Nager (Archiv d. Heilkd. p. 231) eine sehr detaillirte mikroskopische Untersuchung von zwei Präparaten aus der Leipz. path. anat. Sammlung. Wir erlauben uns, da ein kurzes Ref. unmöglich und eine detaillirte Mittheilung ausschliesslich für den ärztlichen Theil unseres Leserkreises von Interesse sein würde, auf die Abhandlung selbst hinzuweisen und bemerken nur, dass namentlich die Gefässe der Schleimhaut eigenthümliche Alterationen darbieten, welche nach Aetzkali noch stärker als nach Salzsäure eintreten, daneben auch das Epithel, dessen Veränderungen jedoch nicht gleich mit den am todtten Gewebe gesetzten Veränderungen sind.

## 3. Jod.

*Jodezanthem.* — Sidney Ringer (Pract. March. p. 129) theilt einen Fall mit, wo bei einem 14jährigen Reconvalescenten von acutem Rheumatismus der Gebrauch von Jodkalium und Jodammonium Purpuraflecken an den Unterschenkeln neben leichtem Jodschnupfen hervorrief, während unter Anwendung von Jodnatrium das Exanthem nicht beobachtet wurde. Dasselbe trat nach Jodkalium am fünften Tage der Darreichung von 3mal täglich 10 Gran auf, nach Jodammonium bei derselben Dosis schon am 2ten Tage. Das Jodnatrium wurde 4 Tage lang in derselben Menge genommen. Zu bedauern ist, dass das letztere Präparat nicht längere Zeit gebraucht wurde, weil man nur auf diese Weise zu einem sichern Urtheile darüber gelangen konnte, ob überhaupt das Natriumsalz die Eigenschaft des Jodkaliums und Jodammoniums, ein Exanthem hervorzurufen, besitze oder nicht.

## 4. Stickstoff.

*Ammoniakverbindungen.* — Bellini (Lo Sperimentale. Giugno. p. 561) giebt über das *Verhalten der Ammoniakalien* im Organismus folgende Mittheilungen: Alle Ammoniakalien werden resorbirt, kaustisches Ammoniak, kohlen-saures Ammoniak und die Ammoniakverbindungen mit flüchtigen Säuren (baldriansaures, bernsteinsaures Ammoniak) am raschesten. Ammonium causticum, Chlorammonium, Eisensalmiak und Kupfersalmiak concentrirt applicirt gelangen in Folge der durch sie bewirkten Entzündung und Verätzung nicht zur Resorption. Die letztgenannten Doppelsalze werden auch in verdünnter Lösung nur langsam resorbirt. Kaustisches Ammoniak entzieht den Geweben Wasser und wirkt auf die Fette chemisch ändernd. Im Magen verwandelt es sich theilweise oder ganz in Lactat und Chlorammonium, in den Darm gelangt unterliegt es der Einwirkung der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs und in den unteren Partien auch der der Buttersäure u. s. w. Im Blute verbindet es sich mit Kohlensäure zu kohlen-saurem Ammonium. Analog verhält sich Ammonium carbonicum im Organismus. Salpetersaures und phosphorsaures Ammoniak bleiben (im Magensaft von Kaninchen) unverändert, mit Darmsaft, Blut, Serum, Eiweiss gemischt, entwickeln sie Ammoniak unter dem Einflusse von Kalicarbonat und bilden so salpetersaures und phosphorsaures Kali. Der Athem von Thieren, welche die Salze erhalten, bräunt Curcumapapier (Anwesenheit von kohlen-saurem Ammoniak), was der Athem normaler Kaninchen nicht thut. Chlorammonium, Jodammonium und Bromammonium verändern sich im Magen nicht erheblich, doch tritt bei Zusammenbringen des Jodsalzes mit Magensaft nach einiger Zeit Freiwerden von Jod ein; im Dünndarm und im Blute entsteht Wechselersetzung mit den kohlen-sauren Alkalien. Schwefelammonium wird durch die Säuren unter Fällung von Schwefel und

theilweiser Bildung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorammonium und Ammoniumlactat zersetzt. Bei subcutaner Einspritzung finden sich im Urin schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze, oder doch eine Vermehrung der Sulfate. Von den Ammoniakverbindungen mit organischen Säuren (Lactat, Acetat, Valerianat, Citrat, Succinat etc.) wird bekanntlich angenommen, dass sie zu kohlensaurem Alkali im Blut verbrennen. Auch hier finden nach Bellini wahrscheinlich die durch die Säuren des Magensaftes und die Alkalicarbonate des Blutes bedingten Wechsellösungen statt. Eisensalmiak, Eisenammoniumcitrat, ammoniakalischer Eisenweinstein, Cuprum sulfuricum ammoniatum und Kupfersalmiak werden ebenfalls durch die kohlensauen Alkali unter Bildung von Ammonium carbonicum zersetzt. Das Cuprum sulfuricum ammoniatum giebt schon spontan Ammoniak ab und die Doppelsalze mit organischen Säuren verbrennen im Blute ausserdem zu Carbonaten. Nur Eisen- und Kupfersalmiak geben unlösliche Verbindungen mit Eiweiss und können als Albuminate (Peptone) in das Blut gelangen. Bei Darreichung aller dieser Doppelsalze lässt sich kohlensaures Ammoniak im Athem nachweisen.

Die Einwirkung auf das Curcumapapier zeigt der Athem aller Thiere, denen kleine Mengen von Ammoniakalien unter die Haut gebracht werden; bei grösseren Dosen werden auch Blut und Urin ammoniakalisch. Nach Einführung von baldriansaurem Ammoniak unter die Haut tritt der charakteristische Geruch im Athem und bei Anwendung grösserer Dosen auch im Urin auf. Bellini ist sogar geneigt anzunehmen, dass diese Ammoniakalien gar nicht in die Körperarterien gelangen und direct durch die Lungen eliminirt werden. Bei sehr kleinen Dosen von Salmiak und salpetersaurem Ammoniak findet sich Ammoniak in der Expirationsluft, aber nicht im Urin, wahrscheinlich weil bei ersterem die ganze Menge in der oben angeführten Weise im Darne und Blute verändert wird. Bellini bemerkt dabei, dass bei directem Zusatz von Alkalicarbonat zu den Salzen die Bildung viel rascher als in Eiweiss und Serum von demselben Alkaligehalte erfolgt und schliesst daraus, dass auch bei relativ kleinen Dosen im menschlichen Organismus nicht völlige Decomposition stattfindet.

Bellini führt weiter Versuche von de Renzi an, welcher an sich und Anderen, auch an Tauben nach dem Einathmen von Ammoniakgas enthaltender Luft constant ein Sinken des Pulses und der Temperatur beobachtete. Bellini fand dasselbe am blossgelegten Herzen von Fröschen und zwar sowohl bei directer Application auf das Herz, als bei Einwirkung der Dämpfe auf die Thiere. Wurde das Herz der vergifteten Frösche blutleer gemacht, so zeigte sich das Phaenomen nicht so excessiv und bei Ausschneiden des Froschherzens und Bringen in warmes Wasser nahm die Schlagzahl rasch wieder zu, doch war die Energie geringer als beim gesunden Froschherzen. Bellini will deshalb die Wirkung zum Theil auf eine Alteration des Blutes, welches nach seinen Untersuchungen in der Weise verändert wird, dass die



Blutkörperchen zunächst runzlig und dann zerstört werden, woraus eine dunkle Färbung des Blutes resultirt, theilweise auf eine directe Beeinträchtigung des Herzens beziehen. Ammoniakdämpfe vernichten nach Bellini's Versuchen bei directer Zuleitung die Irritabilität der Nerven und quergestreiften Muskeln und zwar, wie de Renzi fand, zu einer Zeit, wo die Sensibilität noch persistirt. Für kleinere Dosen von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak lässt Bellini allerdings die excitirende Wirkung zu, aber er betrachtet sie als eine reflectorische, abhängig von einer Irritation der Magen- und Respirationsschleimhaut, erstere durch das eingeführte, letztere durch das eliminirte Ammoniak. Bei Inhalation von Ammoniak wird nach Bellini diese reflectorische Reizung durch die sedativen Effecte desselben auf das Herz überwogen, welche im entgegengesetzten Falle nicht aufträte, weil das Ammoniak nicht zum Herzen dringt (!?). Die diuretische und diaphoretische Wirkung des kaustischen und kohlensauren Ammoniaks hält Bellini für indirecte Action. Die antiplastische Wirkung leitet er dagegen von dem auf das Blut geäusserten Einflüsse ab, woran sich ein verflüssigender Einfluss auf die Gewebe selbst schliesst. Geschlagenes Eiweiss mit Ammonium causticum oder carbonicum wird klar und flüssig und gerinnt beim Kochen nicht. Zäher Schleim wird ebenfalls dadurch verflüssigt. Frische Säugethierdarmschleimhaut oder Froschhaut erweichen in Ammoniaklösung und verflüssigen sich, besonders die äusseren Schichten. Blutcoagula erweichen und lösen sich darin, ebenso Quacksilberalbuminat und Croupmembranen. Die Möglichkeit von Krämpfen will Bellini so erklären, dass die willkürliche und Reflexbewegung bei Einbringung von kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak in den Magen noch nach diastolischem Herzstillstande fortbestehe, wie ihm ein Versuch am Frosche zeigte. Steigerung der Reflexfunction findet bei den Krämpfen nicht statt, bei Fröschen kommen sie nicht vor. Bellini hält die Krämpfe von der Kohlensäureretention abhängig.

Die Ammoniaksalze sind nach Bellini sämmtlich örtliche Irritantia, Eisen- und Kupfersalmiak selbst Caustica. Am wenigsten kaustisch wirken die Salze und Doppelsalze mit organischen Säuren.

Bei Winterfröschen, bei welchen nach Bellini kohlensaure Alkalien im Blute nur in so äusserst geringer Menge vorhanden sind, dass das Blut aus damit in Contact gesetzten Ammoniaksalzen kein Ammoniak frei macht, brachten alle Ammoniaksalze, mit Ausnahme des benzoesauren, baldriansauren und bernsteinsauren Ammoniaks, Pulsverlangsamung und diastolischen Herzstillstand hervor, ehe die Irritabilität der Nerven und Muskeln zerstört war. Auch direct applicirt zeigte sich dasselbe Phänomen. Bellini glaubt, dass eine excitirende Wirkung auch hier nur bei kleinen Dosen möglich sei und zwar bei bestehender Reizbarkeit der Magenschleimhaut.

Dass alle diese Angaben der genauesten Ueberwachung durch

fernere Experimente bedürfen, glauben wir hervorheben zu müssen. Bellini gibt seine Dosen nicht an, er hat nicht versucht, ob nicht bei kleinen Gaben die Herzbewegung schneller werde, er hat nicht berücksichtigt, dass bei Inhalation die directe Reizung der Vagusenden Herzverlangsamung bedingt und vieles Andere, was seine Versuchsergebnisse, soweit es sich um Wirkungen handelt, als sehr dubiös erscheinen lässt.

*Vergiftung mit Ammoniak.* Ein von Stevenson (Guys Hosp. Rep. XVII. 223) mitgetheilter Vergiftungsfall betrifft einen Selbstmörder, welcher 1 Theelöffel voll Liquor Ammoniae fortis genommen hatte und ist auffallend durch den ganz plötzlich aufgetretenen Tod, der ohne jede Zeichen von Asphyxie eintrat. Die Section wies Oedem der Epiglottis und Glottis nach, Entzündung der Luftröhren- und Bronchialschleimhaut, endlich auch Lungenödem.

*Salpetersäure.* — Stevenson (Guys Hosp. Rep. XVII. p. 223) constatirte in einem Falle von Selbstvergiftung mit concentrirter Salpetersäure, welche in 17 Stunden tödlich verlief, eine Perforation des Magens, welche indess wohl erst nach dem Tode entstanden sein muss, weil in der Umgebung der Rissstelle keine Entzündungserscheinungen vorhanden waren und die Schmerzen in den letzten Stunden des Lebens sogar geringer geworden waren.

## 5. Phosphor.

*Theorie und Leichenbefund der Phosphorvergiftung.* Die allerdings längst widerlegte Theorie von Munck und Leyden, dass der Phosphor vermöge der aus ihm im Blute entstehenden Phosphorsäure durch Auflösen der rothen Blutkörperchen toxisch wirke, findet in Rommelaere (Bull. de l'Acad. de méd. de Belgique V. 9. p. 1043 Bull. gén. de therap. Févr. 29) einen neuen Gegner. Derselbe fand in einem, weiter unten bei der Behandlung des Phosphorismus zu erwähnenden Falle von Phosphorismus das Harnpigment stets verändert, während man bei Auflösung der Blutkörperchen eine Vermehrung erwarten sollte, und Urohämatin trat erst in einer sehr späten Periode der Erkrankung auf. Bei einer anderen Kranken untersuchte Rommelaere wiederholt direct das Blut einer Vergifteten und zwar 9mal vom 3. Tage an, wo ebenfalls die rothen Blutkörperchen im Allgemeinen keine Alteration zeigten; einzelne crenelirte und granulirte Körnchen, wie sie früher Casper nach Untersuchungen an Leichen Vergifteter als dem Phosphorismus zukommend betrachtete, kamen allerdings vor, finden sich aber wohl auch sonst. In diesem Falle fand sich eine sehr starke Vermehrung der weissen Blutkörperchen, welchen Befund man zwar möglicherweise als schon vor der Vergiftung bestehend ansehen kann, der aber doch dadurch Bedeutung gewinnt, dass auch Lambert (Presse méd. Belge 10. p. 73) in einem Falle von Phosphorismus acutus, welchen Crocq im Hôpital St.

Jean zu Brüssel behandelte, Vermehrung der weissen Blutkörperchen constatirte. Dieser letztere Fall, in welchem nach Anwendung eines Brechmittels *sehr unzweckmässig* Kalkwasser als Antidot gereicht wurde, mit dem Erfolge, dass der Tod am 4. Tage eintrat, zeichnet sich durch das Auftreten von Eiweiss-harn bei Lebzeiten und durch die hochgradigen Veränderungen aus, welche die Section ergab. Es fanden sich zahlreiche und ausgedehnte Ekchymosen in der Pleura, auf Lungen, Herz, Aorta, Bauchfell und an den Extremitäten, ferner fettige Entartung der Leber, des Herzmuskels, der peripherischen Muskeln, wahrscheinlich auch des Zwerchfells und der Nieren, endlich Geschwürsbildung im Pleum.

Zur *Casustik der Phosphorsäurevergiftung* gehört auch ein Fall von Selbstvergiftung eines 18jährigen Mädchens mit *Steiners Vermin paste* (Pharm. Journ. and Transact. March 2. p. 718); der Tod erfolgte erst am 8. Tage nach der Vergiftung. Die Verhandlungen beweisen, dass phosphorhaltiges Rattengift auch nach Einführung der Poison Act in England von nicht zum Giftverkaufe Licenciirten äusserst häufig verkauft wird, so dass in London mehr als 700 Händler dasselbe feilbieten. Die Verstorbene hatte das Gift nur, um Mitleid zu erregen, genommen.

Ueber die *Behandlung der acuten Phosphorvergiftung mit Terpenthinöl* hat H. Köhler (vgl. Lit. Vz. No. 6) seine früheren Studien (vgl. Jahresber. 1870 p. 519) weiter fortgesetzt und das Ganze zu einer sehr lesenswerthen Monographie verarbeitet. Als erhaltene Resultate entnehmen wir derselben die folgenden Sätze:

1) Sauerstoffhaltiges (nicht chemisch reines und frisch rectificirtes) Terpenthinöl ist ein sicheres Gegengift des Phosphors;

2) Es ist gleichgültig, welche Sorte Terpenthinöl, ob deutsches, französisches, englisches, ob links oder rechts polarisirendes, angewandt wird, vorausgesetzt, dass das Terpenthinöl längere Zeit nicht rectificirt worden und sauerstoffhaltig ist;

3) Vetter's Angabe, dass nur Ol. tereb. gallicum als Phosphorantidot brauchbar sei, ist hiernach zu corrigiren; es kommt nicht auf die Abstammung des Terpenthinöls von gewissen Pinusarten, sondern lediglich auf den Sauerstoffgehalt desselben an;

4) Terpenthinöl wirkt von keiner andern Applicationsstelle, als vom *Magen* aus beim Phosphorismus als Gegengift;

5) Im Verhältniss von 1,0 Grm. Terpenthinöl zu 0,01 Phosphor angewandt, wird ersteres stets ausreichen, allen Phosphor in die unschädliche, Oxydationsstufen des Phosphors enthaltende Verbindung überzuführen.

6) Die beste Form der Beibringung des Antidots ist die in Gallertkapseln; das Terpenthinöl mit Vitell. ovi emulsioniren zu wollen, wäre irrationell, da in den Eiern Eieröl enthalten ist, und diese Lösung die Resorption des Phosphors begünstigen würde.

7) Wie Gegengifte überhaupt muss auch *Terpenthinöl möglichst bald nach Ingestion des Phosphors beigebracht werden*, es zeigt sich indess, wie Thierversuche ausweisen, noch 2 Stunden nach Vergiftungen mit nicht zu grossen Phosphordosen wirksam;

sind erst 24 Stunden nach erfolgter Vergiftung vergangen, so erweist sich das gen. Oel sicher wirkungslos.

8) Das sauerstoffhaltige Terpenthinöl hebt die toxische Wirkung des Phosphors dadurch auf, dass es ihm einerseits den Sauerstoff zur Oxydation zu phosphoriger Säure und andererseits die organischen Elemente (bez. das Radical) bietet, um mit ihm zu der bedingungsweise inoffensiven, sehr bald  $\text{PO}_5$  haltigen, terpenthinphosphorigen Säure zusammenzutreten.

9) Die Bildung dieser Säure kommt bei Contact des Phosphors mit Terpenthinöl innerhalb des Organismus genau ebenso, wie ausserhalb desselben zu Stande und ist

10) mit der antidotarischen Wirkung genannten Oels dem Phosphor gegenüber um so mehr identisch, als diese nur in sehr grossen Dosen giftig wirkende und anscheinend die Temperatur des Körpers herabsetzende Substanz letzteren *anscheinend* unverändert passirt und aus demselben nach Art des Laurineen- und Terpenthinölcamphors durch das Nierensecret unzersetzt eliminiert wird.

11) Der Uebergang einer stark riechenden, organischen phosphorhaltigen und bei der Oxydation mit Salpetersäure  $\text{PO}_5$  liefernden Substanz in das Harndestillat dient dem unter 10) Angegebenen als wesentliche Stütze.

12) Die ausserhalb wie innerhalb des Organismus sich bildende terpenthinphosphorige Säure zieht rapid Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft an und stellt dann eine Mischung mit  $\text{PO}_5$  haltigem, harzigem Terpenthinderivat dar, so dass sie unverändert weder getrocknet, noch analysirt werden kann. Derselbe Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs macht sich auch auf die frisch ausgefallten salzartigen Verbindungen derselben mit Basen geltend.

Gegen die Behandlung der acuten Phosphorvergiftung mit Terpenthinöl spricht sich mit grosser Entschiedenheit Bamberger (Wien. med. Presse 3 u. 4) aus. Von der Voraussetzung ausgehend, dass der Phosphor in Dampfform zur Resorption gelange, suchte Bamberger die Verdampfungsgrösse des Phosphors aus Wasser, Terpenthinöl und einer Lösung des bekanntlich von ihm als Antidot des Phosphors angegebenen Kupfervitriols in der Weise zu bestimmen, dass er gegebene Mengen granulirten Phosphors auf dem Wasserbade in einem Porzellantiegel, dessen Deckel mit einer Silberinratlösung bestrichen war, auf  $30^\circ$  R. erwärmte. Bamberger bekam hierbei einen braunen Beschlag, welcher fortwährend dunklere Beschaffenheit annahm, zuerst aus dem im Terpenthinöl befindlichen Phosphor, wo die Anfänge der Bräunung sich schon nach 45 Sec. zeigten, während sie bei dem Tiegel, welcher Phosphor im Wasser enthielt, erst nach 7—9 Min. sich manifestirten; bei dem dritten Tiegel kam es noch viel später zur Bräunung, welche auch im Verlaufe mehrerer Stunden nicht intensiver wurde. Ganz analog verhielt sich Phosphor in den genannten Vehikeln bei gewöhnlicher Temperatur, nur dass die Beschläge bei dem in Terpenthinöl befindlichen Phosphor hier

noch verhältnissmässig rascher, bei dem in Wasser befindlichen dagegen viel langsamer erhalten wurden. Aus diesen Versuchen schliesst nun Bamberger, dass das Terpenthinöl das Verdunsten des Phosphors nicht nur nicht verhindere, sondern geradezu befördere. Die Bildung von terpenthinphosphoriger Säure im Magen bezweifelt Bamberger, weil er diese Verbindung aus einer Lösung von Phosphor in Terpenthinöl bei 30° R. nicht krystallinisch erhielt, vielmehr erst nach wenigen Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die Ausscheidung von Krystallen eintrat. Zu den fraglichen Experimenten diente *Oleum terebinthinae gallicum*, welches Bamberger auch zu vergleichenden antidotarischen Versuchen bei Kaninchen benutzte. Auch hier konnte er sich von der Wirksamkeit des Gegengiftes nicht überzeugen, denn Kaninchen, welche Kupfersulphat mit dem Phosphor als Gegengift dargereicht erhielten, lebten viel länger und ertrugen weit grössere Dosen des Giftes, als mit Terpenthinöl antidotarisch behandelte; Letztere erlagen schon der Einwirkung von 10 resp. 20 Mgrm., während Erstere 45—75 Mgrm. bedurften, um zu Grunde zu gehen.

Gegen diese Polemik Bamberger's hebt Köhler (Wien. med. Presse 14—16) zunächst hervor, dass Bamberger's antidotarische Versuche aller Wahrscheinlichkeit nach mit rectificirtem, nicht sauerstoffhaltigem Terpenthinöl ausgeführt sind. Ferner zeigt Köhler, dass der von Bamberger erhaltene Beschlag am Tiegeldeckel aus dem in Terpenthin gelösten Phosphor nicht durch Verdunstung von Phosphor, sondern durch diejenige von terpenthinphosphoriger Säure verursacht sei, welche nach Köhler's Versuchen auf Silbersalzlösung bedeutend reducirend wirkt, wonach also der betreffende Beschlag metallisches Silber, nicht aber Phosphorsilber gewesen sein müsste. Köhler hat die Bamberger'schen Versuche wiederholt und dabei constatirt, dass auch Terpenthinöl für sich ähnliche Beschläge an dem mit Höllesteinlösung bestrichenen Deckel hervorruft, freilich bei Weitem nicht in so kurzer Zeit, wie dies in Bamberger's Versuchen der Fall war. Nach Köhler löst sich das durch Vermischen von Höllesteinlösung und terpenthinphosphoriger Säure erhaltene Präcipitat fast völlig in verdünnter Salpetersäure auf und kann schon deshalb nicht Phosphorsilber sein; auch wird die Abwesenheit des Phosphors in demselben dadurch dargethan, dass der Niederschlag beim Verbrennen nicht nach Art des Phosphors Dämpfe entwickelt, sondern mit russender Flamme verbrennt und einen kienölartigen Geruch zeigt, wie solcher bei Erhitzung von terpenthinphosphoriger Säure auf Platinblech eintritt, ferner, dass der Rückstand nach Behandeln mit Salzsäure gar nicht mehr mit Flamme verbrennt, endlich dass derselbe nach Behandlung mit oxydirenden Agentien keine Phosphorsäure enthält.

Von mehreren Seiten werden Beobachtungen an Kranken mitgetheilt, welche für den Nutzen der Terpenthinölbehandlung bei Phosphorvergiftung sprechen sollen, ohne dass dieselben jedoch sämmtlich vor einer strengen Kritik bestehen können. So publi-

cirt z. B. Andant eine Beobachtung von Surrouille in Cochinchina (Bull. gén. de Thérap. May 30), wo die Genesung nach Anwendung eines Brechmittels und späterer Darreichung von Oleum Terebinthinae geschah, wo man also nicht wissen kann, wieviel das Terpenthinöl genützt hat, auch ist die Zahl der Zündhölzchen („eine ganze Büchse voll“ war von einer Cochinchinesin verschluckt) nicht angegeben. In einem Falle von De Marco (Il Morgagni. Disp. 3 u. 4 p. 218) handelte es sich um die Vergiftung einer 40jährigen Frau mit 90 Zündhölzchen in wenig Wasser, wonach rasch gastrische Erscheinungen auftraten; auch hier wurde ein Brechmittel vor der Anwendung des Terpenthinöls gereicht. Mit grosser Entschiedenheit spricht sich Rommelaere (Bull. de l'Acad. de méd. de Belgique V. 9. p. 1043. Bull. gén. de Thérap. Févr. 29) für die Terpenthinölbehandlung aus und zwar auf Grundlage von drei Fällen, welche im Hôpital St. Jean zu Brüssel nach den Verfahren von Andant behandelt wurden und trotz schwerer Symptome günstig endeten. In allen diesen Fällen hatten junge Mädchen aus den niederen Ständen in Folge von unglücklicher Liebe oder aus anderen Gründen Zündhölzchen als Mittel zum Selbstmorde gewählt; die Eine hatte einen Aufguss von etwa 30 Zündhölzchen in Kaffee mitsammt dem Bodensatz verschluckt, die Zweite ein Macerat von 100 Zündhölzchen in Wasser, jedoch ohne der festen Bodensatz, dann einen weiteren Aufguss von 200 Stück, die Dritte etwa 50 in Kaffee infundirte Zündhölzchen. Diese Fälle sind viel concludenter, weil im 2. Falle offenbar eine sehr grosse, mit erstaunlicher Lebensgefahr verbundene Menge von Phosphor ingerirt wurde, und *weil in dem 1. Falle kein Brechmittel vor dem Terpenthinöl in Anwendung gezogen wurde*. Rommelaere glaubt, dass das Terpenthinöl längere Zeit gegeben werden muss, und in seinen Fällen gab er es Anfangs zu 4—5 Grm., später in abnehmenden Dosen. Die eine Kranke erhielt sogar in 12 Tagen 37 Grm. Oleum Terebinthinae. Uebrigens verwirft Rommelaere die Anwendung der Emetica durchaus nicht, selbst noch in spätern Perioden der Vergiftung, wobei er einen Fall von Vandencorput erwähnt, in welchem der Tod am 9. Tage der Phosphorvergiftung erfolgte und bei der Section die Anwesenheit von Zündholzköpfchen im Darne constatirt wurde. Sehr berechtigt ist die Forderung von Rommelaere, dass die Diät der an Phosphorvergiftung Leidenden frei von Fetten sein muss, und dass weder Milch als Getränk noch Ricinusöl als Purgans gereicht werden darf, weil dadurch die Resorption des im Tractus verweilenden Phosphors gefördert wird.

Die Schädlichkeit der Ingestion von Fetten geht namentlich aus einer Beobachtung von Mahame (Presse méd. Belge 10 p. 75) hervor. Ein junges Mädchen, welches sich mit Zündhölzchen vergiftet hatte und sich bereits unter Terpenthinölbehandlung auf der Besserung befand, wurde gleich, nachdem ihm die Eltern gegen Vorschrift des Arztes 15 Grm. Ricinusöl gegeben hatten, somnolent, bekam Blutungen aus den Schleimhäuten, kleinen Puls

u. s. w. und ging am Tage darauf zu Grunde. Auch Mahame ist ein grosser Anhänger des Terpenthinöls und hat einen weiteren zu Gunsten dieses Antidots sprechenden Fall beobachtet, jedoch nicht detaillirt mitgetheilt.

*Nachweis des Phosphors.* — So feine Methoden wir auch besitzen, die Gegenwart von Phosphor in organischen Gemengen nachzuweisen und so wenig Schwierigkeiten es macht, dieses Element aus einem *nicht fettigen* Gemenge mit Hülfe von Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder anderen Lösungsmitteln zu isoliren — so sehr fehlte es an einem Wege, freien Phosphor aus Nahrungsstoffen, aus Erbrochenem oder anderen, *fettige* Substanzen enthaltenden Materien, kurz gerade aus den dem Gerichtschemiker am häufigsten vorkommenden Untersuchungsobjecten in einem solchen Zustande der Reinheit abzuscheiden, dass derselbe die ihn characterisirenden Eigenschaften unzweideutig erkennen und sich als corpus delicti vor Gericht verwenden liess. Diesem Mangel soll ein von D. A. von Bastelaer (Journ. de Pharmac. o'Anvers 433) eronnenes und bereits in mehreren gerichtlichen Fällen bewährt erfundenes Verfahren abhelfen, welches im Wesentlichen auf der Löslichkeit des Phosphors in Aether und seinem bei nur kurze Zeit andauernder Berührung nahezu vollständigem Indifferentismus gegen wässriges Ammoniak beruht. Indem man ihn den verdächtigen Materien durch Aether zugleich mit dem Fett entzieht, beseitigt man letzteres durch das Ammoniak. Es ist in der Kürze das Folgende:

Wenn die Materien, aus denen der Phosphor abgeschieden werden soll, nicht flüssig sind, wie beispielsweise Phosphorpasta, so führt man sie zunächst durch Zusatz von Wasser in die Form eines Breis über, der dünn genug ist, um mit Aether sich beim Zusammenschütteln wenigstens für einige Augenblicke vollständig zu mischen. Dabei wird sowohl das Gewicht des ursprünglichen Materials, als auch des zugesetzten Wassers bestimmt. Alsdann nimmt man etwa 100 Grm. oder eine andere passende Gewichtsmenge der flüssigen Masse, versetzt sie mit eben so viel Aether und lässt damit unter öfters wiederholtem tüchtigen Schütteln kalt 4 oder 5 Stunden in Berührung. Dann decantirt man den Aether, ersetzt ihn durch neuen in gleicher Menge und wiederholt diese Operationen etwa drei Mal. Sämmtliche Aetherauszüge werden hierauf vereinigt und vor Staub geschützt in einer flachen Schale bei 15—20° der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei wird etwas Wasser zugesetzt, damit der Phosphor nach der Verflüchtigung des Aethers vor dem Contact mit der Luft geschützt ist. Wird dann schliesslich nach Entfernung des Aethers auf 50—60° Cels. erwärmt, so vereinigt sich der Phosphor mit einem Theil des Fettes unter dem Wasser zu einer flüssigen Kugel, während die übrigen vom Aether aufgenommenen Materien sich obenauf als dünne Haut abscheiden. Das Phosphorkügelchen wird nun in einem kleinen Kölbchen mit etwa 10—15 Grm. concentrirten wässrigen Ammoniaks übergossen und damit tüchtig geschüttelt



und diese Behandlung mit gleichen Mengen des Lösungsmittels einige Male wiederholt. Nachdem endlich das anhängende Ammoniak durch Waschen mit schwefelsäurehaltigem und schliesslich mit reinem Wasser beseitigt ist, hinterbleibt der Phosphor zwar von etwas weicher Consistenz, aber mit allen ihn sonst charakterisirenden physikalischen und chemischen Merkmalen. Man bringt ihn in ein kleines Glasrohr und übergiebt ihn dem Gericht als Beweisstück.

Auf Veranlassung von Prof. L. Meyer in Carlsruhe hat O. Schifferdecker (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1872. 279) zu ermitteln gesucht, wie weit die Mitscherlich'sche Methode der Phosphornachweisung sich für eine annähernde quantitative Bestimmung des Giftes eignet. Die Versuche ergaben, dass, wenn man den Apparat nicht zu gross nimmt, die Destillation ferner so leitet, dass das Leuchten sich stets im Kühler und nicht schon im Kolben zeigt und so lange fortdestillirt, bis auch im völlig dunklen Raume durchaus kein Leuchten mehr wahrzunehmen ist, mindestens die Hälfte bis drei Viertel des vorhanden gewesen *freien* Phosphors im Destillate zu finden sind und darin nach vorgängiger Oxydation mittelst Salpetersäure als Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt werden können. Für jedes Milligramm Phosphor im Destillate können höchstens  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Milligramm freier Phosphor in dem untersuchten Gemenge vorhanden gewesen sein.

Aus Norwegen erhalten wir folgende Mittheilung über eine gerichtliche chemische Untersuchung bei Verdacht auf Phosphorvergiftung, welche von Prof. Waage (Norsk Magaz. f. Lægevid. R. 3. Bd. 1. S. 423) herrührt. Eine Dame hatte nach Genuss von 3 Mund voll Theewasser starke Schmerzen im Magen und Unterleib, Kältegefühl, Blähungen, aber kein Erbrechen bekommen, ferner Diarrhoe, war aber am Tage darauf vollständig gesund. Das Theewasser wurde aus der Tasse gegossen und nach einer Stunde neues Wasser auf die Blätter in die Theekanne geschüttet. Dies roch nach Phosphor und zeigte Phosphordämpfe. Dasselbe war der Fall mit einer Flasche Branntwein. Ein Mädchen gerieth in Verdacht und wurden die Theeblätter mit dem zweiten Theeaufguss und die Branntweinflasche Prof. W. zur quantitativen Untersuchung auf Phosphor eingeschickt; ausserdem 10 Salonzündhölzchen. Da es nun vom wesentlichsten Interesse war, über den Phosphorinhalt des ersten Theeaufgusses zur Sicherheit zu gelangen, nahm W. an, dass dies besser durch Untersuchung des Gehalts der mitgesandten Zündhölzchen an unlöslichen Bestandtheilen, wie Blei (Mennige) und Arsen geschehen könne, als durch quantitative Bestimmung des Phosphors an Phosphorsäure, einmal, weil die ersteren Substanzen wahrscheinlich zwischen den Theeblättern nach Ausschenken des ersten Aufgusses geblieben waren, dann aber auch, weil die Theeblätter Phosphorsäure enthalten. Es ergab sich nun beim Vergleich des Gehalts der mitgesandten Zündhölzchen an Phosphor, Arsenik und Blei mit dem Gehalt dersel-

ben Bestandtheile des Theeaufgusses, dass der Phosphor- und Arsengehalt im Aufguss ziemlich genau  $2\frac{1}{2}$ — $2\frac{2}{3}$  Zündhölzchen entsprach, während Blei nur  $\frac{1}{8}$  Zündhölzchen entsprechend gefunden wurde. In Betreff dieses letzten Stoffes war indessen die Untersuchung unter der Voraussetzung gemacht, dass alles Blei in den Zündhölzchen als unlösliche Mennige vorhanden sei, aber bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass in den Salonzündhölzchen auch lösliche Bleisalze sich fanden, wahrscheinlich salpetersaures Bleioxyd, und dass dies also der Grund war, dass der Bleigehalt des Theeaufgusses darauf hindeutete, dass weniger Zündhölzchen zur Vergiftung benutzt waren, als man Grund hatte nach der Phosphor- und Arsenikbestimmung anzunehmen. W. schliesst deshalb, dass im Thee 10 Mgm. freier Phosphor und 3,25 Mgm. Arsenik war, welches 2—3 Zündhölzchen entspricht.

*Chronische Phosphorvergiftung.* — Wegner (Arch. d. pathol. Anat. LV. H. 1 u. 2. p. 21) hat Versuche angestellt, welche den Einfluss der Zuführung von minimalen Dosen Phosphor bei Thieren zum Gegenstande haben. Es zeigte sich dieser besonders in Bezug auf die Knochen. Erscheinungen von Phosphornekrose der Kiefer stellten sich zwar nur ein, wenn die Thiere in einer Atmosphäre von Phosphordämpfen verweilten, dagegen fand sich bei weiterer Einverleibung eine Modification des Wachstums der Knochen, indem festes Knochengewebe statt schwammigem producirt wurde und die Markhöhle (besonders bei Hühnern) schwand. Werden die Dosen erhöht, so wird auch der Magen afficirt, und zwar besonders das interstitielle Gewebe, dann aber auch die Leber, wo ebenfalls das Bindegewebe zur Hyperplasie angeregt wird. Bezüglich der Details dieser höchst interessanten Arbeit müssen wir auf das Original verweisen und wollen nur noch hervorheben, dass diese Action nicht den Oxydationsproducten, sondern dem Phosphor als solchem zuzukommen scheint.

Hinsichtlich der fettigen Degeneration bei der acuten Phosphorvergiftung macht Wegner darauf aufmerksam, dass das *gesamte arterielle* Gefässgebiet derselben unterliegt. Auf die Verfettung der kleineren Gefässe bezieht derselbe die bei Gelegenheit der Menstruation durch Phosphorvergiftung nicht selten erzeugten Metrorrhagien und die von ihm in verschiedenen Fällen constatirten Bluterüsse (Haematome) in den Eierstöcken.

## 6. Arsen.

Ueber den *Einfluss des Arsens auf die Wirkung der ungeformten Fermente* (Einfluss des Magensaftes und des Pankreassaftes auf die Eiweissverdauung, Umwandlung von Stärkemehl in Zucker durch Speichel und Pankreassaft) haben F. Schäfer und R. Böhm (Würzb. Verhdlg. Sep. Abdr.) Versuche angestellt, welche für die arsenige Säure ein völlig negatives Resultat lieferten. Aus den Gemengen von Magensaft, Eiweiss und arseniger Säure konnte

durch Einleiten von Schwefelwasserstoff stets Schwefelarsen gefällt werden und scheint eine engere Verbindung der arsenigen Säuren mit den Peptonen, welche ihre gewöhnlichen Reactionen geben, nicht zu existiren. Pilzvegetationen in mit Glycerin versetzten Pancreasinfusen schienen durch arsenige Säure völlig aufgelöst zu werden, was dagegen mit dem Hefepilze nicht der Fall war. Die bekannte Thatsache, dass arsenige Säure die Fäulniss hemmt, wurde auch von Schäfer und Böhm constatirt.

*Arsensaure und arsenigsaure Alkalien.* — Eine von C. v. Schroff jun. (Med. Jahrb. H. 4. p. 420) angestellte Reihe von Versuchen mit arsenigsaurem und arsensaurem Kali und den entsprechenden Natronsalzen zu je 2 Decigramm. subcutan injicirt ergab folgende Resultate:

1. In der Qualität der Erscheinungen nach Injection der Kali- wie der Natronsalze der arsenigen, wie der Arsensäure fand kein Unterschied statt; die Erscheinungen waren immer dieselben, durch Arsen bedingt. In allen Fällen war eine lähmende Wirkung auf das Herz ersichtlich. Bei arsensauren Salzen fanden sich trotz subcutaner Injection auch örtliche Reizungen im Darm (Injection und Blutextravasate im Dünndarm).

2. Die Kalisalze der arsenigen wie der Arsensäure wirkten unbedeutend stärker als die Natronsalze der betreffenden Säuren. 0.2 Grm. arsenigsaures Kali tödteten ein Kaninchen von 796 Grm. Gewicht in 16 Minuten, die gleiche Gabe arsenigsaures Natron ein 797 Grm. wiegendes Thier nach 26 Minuten; 0.2 Grm. arsensaures Kali tödteten ein Kaninchen von 710 Grm. nach 2 Stunden 7 Min., dieselbe Gabe arsensaures Natron ein Kaninchen von 1020 Grm. nach 3 St. 25 Min.

3. Deutlicher macht sich aber ein quantitativer Unterschied in Betreff der Salze der arsenigen Säure und der Arsensäure geltend. Durchgehends erwiesen sich die Salze der arsenigen Säure als erheblich stärker, als die der Arsensäure. Nach 0.2 Grm. arsenigsaurem Kali erfolgt der Tod bei einem 796 Grm. schweren Thiere nach 16 Min., nach derselben Gabe arsensaurem Kali bei einem schwächeren Thiere erst nach 2 St. 7 Min.; dasselbe ist der Fall bei den Natronsalzen der betreffenden Säuren.

*Casistik der Vergiftung mit Arsenikalien.* — Von accidentellen Vergiftungen mit arseniger Säure heben wir einen in Saxby in Lincolnshire vorgekommenen Fall hervor, der 15 Personen betraf, welche bei einem Leichenschmause Reispudding gegessen hatten; dieselben wurden sämmtlich gerettet, die näheren Umstände sind nicht klar (Pharm. Jouru. March 9. p. 739).

Ein Fall von acuter Vergiftung durch giftige arsenikhaltige Farbe wird von Bergman (Upsala Läkarefören. Förhandl. VI. H. 6. p. 672) erwähnt. Ein 1½jähriges Kind im District Trösa verschluckte ein Stück grüne Farbe aus einem in der Schweiz gekauften Tuschkasten und ging danach in 6 Stunden zu Grunde.

In der Union méd. 139. p. 737 wird von Lordereau folgender Fall von Arsenicismus mitgetheilt, der durch das rasche

Auftreten der Erscheinungen Interesse hat. Der Kranke war am 17. Juli in eine chemische Fabrik eingetreten, wo er mit dem Bereiten, Pulverisiren, Absieben und Paquetiren von *Schweinfurter Grün* beschäftigt wurde. Schon nach 4 Tagen erkrankte er an Schlaflosigkeit, Kopfschmerz, Schmerzen am Hodensack, Appetitverlust, Eruption juckender kleiner Knoten an der Nase, im Gesicht und am Hodensack, anfangs papulöser Natur ohne Röthung, die sich später vergrösserte und mit Krusten bedeckte. Am Scrotum kam es zur Bildung eines thalergrossen Schorfes. Als im Hospital St. Antoine die Hautaffection unter Behandlung mit Amylumbädern fast geschwunden war, etwa 2 Monate nach der Aufnahme in dasselbe, richtete sich die Aufmerksamkeit des behandelnden Arztes auf Gliederschmerzen, welche besonders in der Nacht auftraten und vorzüglich die Ellbogen und Kniee betrafen, dabei mit schmerzhaftem Ameisenkriechen an den oberen und unteren Extremitäten verbunden waren, welche Erscheinungen schon mit grösserer Heftigkeit einen Monat früher aufgetreten waren, dann aber bis zu einem gewissen Grade abgenommen hatten, jedoch Abends stets so exacerbirten, dass Schlafmittel gereicht werden mussten. Später war auch 6 Wochen nach der Aufnahme ein Verlust der Motilität eingetreten, welche sich bis zu incompleter Paralyse steigerte, welche besonders die Beine, weniger die Arme, sehr intensiv die Finger betraf und mit Anaesthesie vergesellschaftet war, die ebenfalls an den Beinen bedeutender als an den oberen Extremitäten war. Behandlung mit Phosphor zu 1—2 Mgm. für einige Tage schien einigen Nutzen zu gewähren, doch trat bald Intoleranz ein.

*Arsengehalt papierner Lampenschirme.* — Von Braun (Zeitschr. d. Oesterreich. Apoth.-Ver. 123) wird, nachdem bereits früher von Mirus auf den Arsengehalt der im Handel vorkommenden grünen, faltig zusammengelegten Lampenschirme aufmerksam gemacht worden war, die Mittheilung gemacht, dass ein dem Laboratorium des allgem. österreich. Apotheker-Vereins zur Untersuchung übergebener ähnlicher Lampenschirm aussergewöhnliche Mengen Arsen erkennen liess. Schon beim blossen Anzünden eines Stückchens davon zeigte sich die Gegenwart des Giftes durch den mattblauen Farbenton der Flamme und den auftretenden Knoblauchgeruch. Näherte man der Flamme von oben einen Objectträger, so erzeugte sich darauf in kurzer Zeit ein Anflug, der unter dem Mikroskop die schönsten Oktaëder von arseniger Säure aufwies. Selbst wenn man in einem Porcellenschälchen kleine Stückchen nur bis zum *beginnenden* Verkohlen erhitzte, wurde auf einem darüber gelegten Objectträger ein, wenn auch schwächerer Krystallanflug von arseniger Säure erhalten, der noch zu mikrochemischen Reactionen verwendbar war. Der Verf. giebt zu bedenken, dass wenn die beim Gebrauche solcher Lampenschirme verflüchtigte Menge von Arsen auch nur eine relativ geringe ist, die Verdampfung doch sich immer wiederholt und der Abstand des der Einwirkung unterliegenden Individuums von der Giftquelle

in der Regel nur ein kurzer ist. In der That berichtete bereits Mirus von 2 Fällen schwacher durch solche Schirme veranlasster Arsenvergiftung.

*Arsengehalt der Anilinfarben.* — Ferd. Springmühl (aus der deutsch. Industrie-Zeitg. durch d. N. Jahrb. f. Pharm. 1872. 98) hat festzustellen gesucht, wie viel von dem Arsengehalt arsenhaltigen Fuchsin beim regelrechten Färben auf die Faser übergeht, um so ein Urtheil über die Schädlichkeit der mit Fuchsin gefärbten Kleiderstoffe zu gewinnen. Als grösster Arsengehalt wurde unter 14 untersuchten Fuchsinproben ein Gehalt von 6,5% Arsen ermittelt, als kleinster 0,25%. Ein aus 100 Milligramm des arsenreichsten Fuchsin bereitetes, also 6,5 Milligramm Arsen enthaltendes Färbebad wurde dann mit 1 Quadratfuss eines rein wollenen Gewebes bei 70° ausgefärbt. Die Bestimmung des im Farbebad aus dem Spülwasser gebliebenen Arsens ergab, dass die Wolle nur etwa  $\frac{1}{10}$  Milligramm Arsen aufgenommen hatte, das allerdings im Marsh'schen Apparate noch nachweisbar war, dessen nachtheilige Wirkung auf eine Hautfläche von 1 Quadratfuss Grösse aber wohl zu bezweifeln ist. — Auch die Gefahr, welche in der Anwendung des Fuchsin zum Färben von Getränken liegt, darf nach Springmühl nicht hoch angeschlagen werden. Mit 20 Milligramm Fuchsin, die im ungünstigsten Falle  $1\frac{1}{2}$  Milligramm Arsen enthalten, lässt sich 1 Liter Weingeist roth färben, gefärbte Liqueure pflegen aber nicht literweise, sondern nur in kleinen Quantitäten genossen zu werden. Hier kann also der Arsengehalt getrost vernachlässigt werden, was freilich überall da nicht geschehen darf, wo, wie z. B. bei Pastellfarben, der Farbstoff in concentrirter Form zur Anwendung kommt.

Marchi (Lo Sperimentale. Maggio p. 475) richtet die Aufmerksamkeit auf die Gefahren, welche die von ihm nachgewiesene in Italien übliche Färbung von Liqueuren und Fruchtsyrupen mit Fuchsin, von welchen natürlich die billigen Sorten Verwendung finden, deren Arsensäuregehalt am bedeutendsten ist, bedingen. Besonders gefährlich ist die Färbung von Weisswein zur Production künstlichen Rothweins, weil nach Hugo Schiff's Untersuchungen dazu 5 Cgm. pr. Flasche gehören, die möglicherweise 1 Cgm. Arseniksäure enthalten.

Das Vorkommen von Hautausschlägen nach dem Tragen mit Anilinfarben gefärbter Wollwaaren ist auch in Deutschland beobachtet worden. Nach dem Tragen von Strümpfen aus violettgrauer Bigognewolle traten nach Mittheilung von Mayer in Putlitz schon in 6 Stunden Röthe mit bleibenden Pusteln unter fieberhaften Erscheinungen und Obstruction ein, welche Symptome sich jedesmal wiederholten, wenn die Strümpfe aufs Neue getragen wurden. Aehnliche Symptome traten bei einem Arzte in Berlin durch das Tragen eines grau gefärbten Wollhemdes ein. Schacht beobachtete ein pustulöses Exanthem nach dem Tragen eines mit einer rothen Säure versehenen Unterhemdes, genau der

Stelle des rothen Saumes entsprechend. (Pharm. Centralhalle Nro. 27. Apotheker-Ztg. 9.)

Vielleicht gehört hieher auch ein durch das Tragen von Ledermanschetten bedingter Fall von Erkrankung, welchen Lunkenbein (Apoth.-Ztg. 28) mitgetheilt hat. Hier handelt es sich um die Röthung, Pustel- und Blasenbildung an den Armen. Die Ledermanschetten hatten eine rein dunkelgrüne Farbe, und wurde der Arsengehalt derselben nachgewiesen.

*Modificationen des Marsh'schen Apparates.* — Von J. C. Draper (aus dem Bull. Soc. Chim. durch Journ. de Pharmac. d'Anvers 447) wird empfohlen, beim Marsh'schen Arsennachweise das so schwierig arsenfrei zu erhaltende Zink durch Magnesium zu ersetzen. Es muss dann aber, da letzteres zu stürmisch von der verdünnten Säure angegriffen wird, dem Apparate eine solche Einrichtung gegeben werden, dass der Magnesiumdraht nach und nach in kleinen Stücken hineingebracht werden kann. Zu diesem Zweck wird die Entwicklungsflasche unten mit einem gekrümmten, Quecksilber enthaltenden Ansatzrohr versehen. — Von den über die Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Hitze vom Verf. gemachten Beobachtungen ist als neu hervorzuheben, dass dieselbe vollständiger und sicherer als durch blosses Erhitzen der Glühröhre dadurch erreicht wird, dass man an eine verengerte Stelle dieser ein Bündel feinen Platindrahts bringt. Beim Erhitzen lagert sich dann alles Arsen auf diesem im krystallinischen Zustande ab, so dass das Gas, welches über das Bündel hinweggestrichen ist, Silberlösung durchaus nicht mehr trübt. Wenn man das Bündel Platindraht vor dem Versuche gewogen hat, so giebt dessen Gewichtszunahme nach beendigter Operation das Gewicht des in den Apparat gebrachten Arsens. Das Aufhören der Arsenwasserstoff-Entwicklung wird dadurch erkannt, dass man eine zweite vor dem Platinbündel gelegene Stelle des Glasrohrs erhitzt. Um das auf dem Platin niedergeschlagene Arsen von diesem zu trennen, erhitzt man das Drahtbündel im Sauerstoffstrome und lässt die gebildete arsenige Säure entweder sich als Ring condensiren oder fängt sie in Wasser auf.

*Vergiftung mit Realgar.* — Apotheker B. Hirsch in Grünberg in Schles. (N. Jahrb. der Pharmac. 1872 S. 69) macht Mittheilung von einer Vergiftung durch einen mit Realgar versetzten Kuchen. Derselbe war von unbekannter Hand einer Familie als „Hochzeitskuchen“ zum Geschenk übersandt worden. Sein auf der Schnittfläche ungewöhnlich rothgelbes, auf Saffran gedeutetes Aussehen, war die Veranlassung, dass nur wenig davon genossen wurde, was aber nichts destoweniger schon nach einer halben Stunde bei allen Betheiligten Vergiftungserscheinungen zur Folge hatte.

Bei der Untersuchung des Kuchens mit der Loupe konnten bei günstiger Beleuchtung einige sehr kleine glänzende Punkte entdeckt werden, die nach einem kräftigen Druck im Achatmörser

unter der Loupe als rothgelbes Pulver erschienen, sich jedoch nicht, auch nicht mit Hülfe von Wasser, isoliren liessen.

Nachdem Grösse, Gewicht und Volumgewicht des Kuchens festgestellt worden war, wurde ein Theil desselben mit Wasser, ein anderer mit Salpetersäure, ein dritter mit Salzsäure und chloresurem Kali behandelt, und zwar stets mit der Vorsicht, dass zu jeder Probe Theile von möglichst verschiedenen Stellen entnommen wurden.

In dem durch Kochen mit Wasser erhaltenen wässrigen neutral reagirenden Auszuge wurde arsenige Säure aufgefunden. Auch konnten durch höchst sorgfältiges Abschlämmen des gebliebenen Rückstandes mit heissem Wasser endlich einige kleine, zum Theil glänzende Körnchen oder Krystallbruchtheile abgesondert werden, die sich bei näherer Untersuchung als Schwefelarsen erwiesen.

Durch Behandlung mit Salpetersäure konnte eine vollständige Zerstörung der organischen Substanz nur so erreicht werden, dass schliesslich eingetrocknet und dann gelinde erhitzt wurde. In dem schwachsauren wässrigen Auszuge des Rückstandes war viel Arsen, aber sonst kein giftiges Metall enthalten.

Mittelst chloresurem Kali und Salzsäure gelang die Zerstörung leicht und in der fast farblosen Lösung wurde das Arsen in reichlicher Menge aufgefunden.

Die quantitative Bestimmung ergab dann ferner auf 20 Th. Kuchensubstanz 0,0646 Th. arsenige Säure und 0,21706 Th. an Schwefel gebundenes Arsen oder 0,3100 Th. Realgar, woraus sich für den ganzen auf 2336,7 Grm. veranschlagten Kuchen etwa 7,5 Grm. arsenige Säure und 36,2 Grm. Zweifach-Schwefelarsen berechnen.

Nachdem dann noch festgestellt war, dass das Gift in der ganzen Masse des Kuchens vertheilt und nicht bloss auf der Aussenfläche vorhanden war, mithin schon vor dem Backen beige-mischt sein musste, blieb noch die Frage zu entscheiden, in welcher Form die beiden aufgefundenen Gifte zugesetzt worden seien. Es zeigte sich, dass die durchschnittlich 260° Cels. betragende Hitze eines Backofens vollständig ausreicht, um Schwefelarsen wenigstens theilweise bei Gegenwart von Luft in arsenige Säure überzuführen. Daraus folgt, dass in einem mit gepulvertem Schwefelarsen versetzten Kuchenteig während des Backens sich wenigstens ein Theil des in den Aussenschichten vorhandenen Giftes verflüchtigen und in arsenige Säure verwandeln muss, von der sich dann wiederum ein Theil in der kälteren, einem Versuche zufolge nicht über 97° Cels. heissen Innenmasse des Kuchens condensiren wird. Dagegen ist die Annahme, es könnte sich das gefundene Schwefelarsen erst im Kuchen aus zugesetzter arseniger Säure und Schwefel oder schwefelhaltigen Substanzen, wie Eigelb gebildet haben, wohl gänzlich unstatthaft. Da es nun ferner sehr wenig wahrscheinlich ist, dass der Giftmischer sich für seinen Zweck *zweiter* Gifte gleichzeitig bedient haben sollte, so war mit der höch-



sten Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Vergiftung durch Schwefelarsen, und zwar durch *Realgar* stattgefunden hat, wobei natürlich unentschieden blieb, ob letzteres rein gewesen oder bereits arsenige Säure als Verunreinigung enthielt. Gegen die Vergiftung durch Auripigment sprach die Farbe der isolirten Kryptallfragmente und ihres Pulvers und die im Verhältniss zu künstlichem Auripigment geringe Menge der aufgefundenen arsenigen Säure, deren Flüchtigkeit auch derjenigen des Dreifach-Schwefelarsens nachsteht.

*Nachweis arsenhaltiger Farben auf Tapeten und Papier.* — Um arsenhaltige Farben auf Tapeten oder Papieren zu erkennen, trinkt Hager (Pharmac. Centralhalle XIII, 145) ein Stück derselben mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Natron in einem Gemisch gleicher Volumina Weingeist und Wasser und lässt trocknen. Das getrocknete Stück wird hierauf über einer flachen Porcellanschale angezündet. Gewöhnlich verglimmt es nur. Die Asche übergiesst man mit etwas Wasser, setzt mehrere Tropfen Kalilauge zu, kocht auf und filtrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und dann allmähig und unter Erwärmen so lange mit Chamäleonlösung (übermangansaures Kali) versetzt, als dieses noch entfärbt wird, bis endlich ein geringer Ueberschuss davon vorhanden ist. Wird dabei die Flüssigkeit trübe, so filtrirt man. Nach dem Erkalten und stärkerem Ansäuern mit Schwefelsäure wirft man ein Stück reines Zink hinein und verschliesst das Kölbchen mit einem zweimal gespaltenen Kork, der in einen Spalt ein mit Silberlösung, im anderen ein mit Bleiessig getränktes Stück Pergamentpapier trägt. Ist Arsen vorhanden, so wird sich das Silberpapier bald schwärzen. Das Bleipapier dient nur als Controlle für die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff. Die Behandlung mit Chamäleon soll unerlässlich sein. Unterlässt man sie, so stellt sich stets, wenn auch etwas später, eine Schwärzung des Silberpapiers und eine schwache Bräunung des Bleipapiers ein, auch wenn gar kein Arsen zugegen ist.

## 7. Antimon.

Einen Beitrag zur *Wirkung des Antimons* liefert Radziejewski (Reichert's Arch. für Anat. 1871 p. 472). Derselbe kommt zu dem schon früher (Jahresber. für 1868 p. 469) von Ref. ausgesprochenen Satze, den auch Buchheim und Eisenmenger (Jahresb. für 1870 p. 530) experimentell richtig bewiesen, dass die Wirkung des Brechweinsteins nicht, wie Nobiling glaubte, als Kaliwirkung aufzufassen ist. Radziejewski hebt hervor, dass Frösche auf Antimonsalze verhältnissmässig nicht sehr lebhaft reagiren, indem Gaben unter 2—3 Cgm. Brechweinstein nicht tödlich wirken, und bei grösseren Thieren selbst 5 Cgm. erst in 3—4 Stunden den Tod herbeiführen, während z. B. bei Kanninchen schon 12 Cgm. tödlich wirken. Aus der Symptoma-

tologie der Brechweinsteinvergiftung bei Fröschen hebt Radziejewski besonders die Abnahme der Reflexsensibilität, welche frühzeitig erscheint und bereits wirklich vollendet ist, wenn Herzcontractionen noch immer ausgeführt werden, als Parallelismus der Arsen- und Antimonvergiftung hervor. Dieses Phänomen ist ein centrales, und auf gestörte Leitung in der Substanz des Rückenmarks, nicht auf Erregung der reflexhemmenden Contra zurückzuführen. Es findet sich nebst der Wirkung auf das Herz, welche bei diesen Präparaten freilich viel weniger entschieden als beim Brechweinstein auftritt, auch bei den übrigen von Radziejewski untersuchten Antimonpräparaten, nämlich dem *Antimonchlorür* und der in ihrer Zusammensetzung dem Kakodyl entsprechenden Antimonbase *Stibaethyl*, welches letztere die Lähmung der Reflexsensibilität wohl ihres grossen Antimongehaltes wegen (53,8%) am raschesten zu Stande kommen lässt. Radziejewski sucht aus dieser Beschränkung der Fortleitung von Hyperästhesien im Rückenmark die günstige Wirkung bei Respirationskatarrhen zurückzuführen.

Dass die brechenenerregende Wirkung des Tartarus stibiatus eine örtliche ist und auf Reizung der peripherirten Endigungen des Vagus in der Magenschleimhaut beruht, folgert Radziejewski daraus, dass nach interner Einführung und erfolgter Wirkung sich soviel Antimon im Erbrechen wieder findet, dass die im Magen verbliebene, somit allein resorptionsfähige Quantität Brechweinstein so gering ist, dass sie, unter die Haut gebracht, nicht emetisch wirken würde. So fand er nach Darreichung von 6 resp. 12 Cgm. Tartarus stibiatus eine 4 resp. 11 Cgm. der Verbindung entsprechende Antimonmenge wieder. Auch führt er an, dass bei Einspritzung in die Venen von Thieren zur Erzielung von Erbrechen eine grössere Dosis erforderlich ist als vom Magen aus (bei Hunden im ersteren Falle 3,5—5 Cgm., per os 1,2 Cgm.). Endlich weist er nach, dass der von Nobiling versuchte und nicht wirksam befundene *Natron-Brechweinstein* von Buchner nicht richtig zusammengesetzt gewesen sei und statt 39,08 nur 15,7% Antimon enthalten habe.

*Vergiftung mit Brechweinstein.* — Nach Mittheilung von Lundblad (Upsala Läkare förenings Förhandl. VII, H. 3. p. 258) erkrankte in der Nähe von Upsala eine 30jährige Frau durch irrtümliches Verschlucken von 1 Esslöffel Tartarus stibiatus in einem Glasse Wasser (aus Versehen statt Glaubersalz genommen). Gewaltsame Ausleerungen nach oben und unten traten wenige Minuten später ein, worauf ein Zustand äusserster Mattigkeit, Wadenkrämpfe, Schwindel, Ohrensausen, Brennen im Schlunde und Magen, Empfindlichkeit des Epigastrium gegen Druck, starker Metallgeschmack kamen; das Erbrechen wiederholte sich einige Male, dann kam es zu Vomituritionen und ebenso kehrte die Diarrhoe noch einige Stunden wieder. Die Behandlung bestand in demulcirenden Getränken (Eiweis und Milch), Eispillen, Sodawasser und Tannin, ferner schwarzen Kaffee und Spiritus aethereus, worunter

die Erscheinungen allmählig nachliessen; doch hielten Magenschmerzen und Schwäche noch über 8 Tage an. Das Auffallende in dem betreffenden Falle ist die enorme Dosis des als sein eigenes Antidot wirkenden Giftes, welche ohne tödtlichen Effect blieb.

#### 8. Silber.

*Chronische Höllesteinvergiftung.* — Bresgen (Berl. klin. Wochenschr. 6, p. 72) behandelte einen angeblichen Fall von Vergiftung mit Höllestein, durch Bartfarben entstanden. Nach einiger Zeit sollen sich beide Wangen graublau, bis in das Schwärzliche gefärbt haben und dazu Niedergeschlagenheit, Eingenommensein des Kopfes, Gedächtnisschwäche, Schmerz im Hinterkopfe, chronischer Magenkatarrh, Ohrensausen und Gesichts- und Gehörsschwäche getreten sein. Nach dem Aussetzen der Bartfärbelösung verloren sich mit Ausnahme der Hautpigmentirung die übrigen Erscheinungen.

*Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak.* — Die intensiv ätzende Wirkung dieser als Haarfärbemittel gebrauchten Verbindung constatirte C. v. Schroff jun. (Med. Jahrb. H. 4. p. 420) durch Thiersversuche.

#### 9. Quecksilber.

*Elimination von Quecksilbersalzen.* — H. Byasson (Journ. de l'Anat. et de Physiol. p. 410) constatirte nach dem Einnehmen von 2 Cgm. Sublimat Quecksilber nach etwa 2 Stunden im Urin, nach 4 Stunden im Harn. Im Schweiss fand sich das Metall nicht, wohl aber in den Fäces. In 24 Stunden schien die Elimination beendigt zu sein.

*Ursache des Quecksilberspeichelflusses.* — Samelsohn (Berl. klin. Wochenschr. 53) beobachtete in der Praxis, dass die Frau eines der Schmiercur unterworfenen Patienten an ausgesprochener Stomatitis mercurialis erkrankte, deren ersten Anfänge schon in 6 Stunden auftraten, obschon sie mit dem Einreiben nichts zu thun gehabt und nur in dem warmen Zimmer, wo der Kranke sich befand, sich aufgehalten hatte. Der der Schmiercur Unterworfene bekam erst viel später Ptyalismus. Samelsohn will hieraus schliessen, dass der Speichelfluss bei Personen, welche mit grauer Quecksilbersalbe eingerieben worden, auch zum Theil von den Quecksilberdämpfen abhängt, wie dies schon früher Kirchgässer nachgewiesen hat.

Zum Schutze der Arbeiter in Spiegelfabriken vor den schädlichen Einflüssen der Quecksilberdämpfe empfiehlt A. Merget Abwaschungen des Körpers mit chlorhaltigem Wasser und Entwicklung von Chlordämpfen aus Chlorkalk (Ann. de Chim. et de Phys. — Apoth. Zeitg. 20).

*Vergiftung durch Sublimat.* In einem von Galer (Philadelphia med. and surg. Rep. March 16. p. 248) mitgetheilten Falle

von Selbstvergiftung nahm eine 40jährige Frau über eine Unze einer übersättigten alkoholischen Lösung von Quecksilberbichlorid. Die Erscheinungen waren die gewöhnlichen (Vomiturationen, Magenschmerzen mit Collapsus, später auch Erbrechen von Schleim, Blut und Fetzen der Magenschleimhaut, ferner profuse Dejectionen von ähnlicher Beschaffenheit. Unter Anwendung von grossen Mengen lauwarmen Wassers, Eiweiss, Milch, Morphin innerlich und in Stuhlzäpfchen, gelang es die Vergiftete zu retten, was bei der grossen Dosis, welche wohl 4 Grm. Sublimat entspricht, bemerkenswerth ist.

#### 10. Blei.

*Aetiologie der chronischen Bleivergiftung.* — Als mögliche Ursache chronischer Bleivergiftung wird auf die sog. *unzerreissbaren Bilderbücher* von Rob. Hönecke in Nürnberg, welche einen Ueberzug von Bleiweiss besitzen, hingewiesen. (Apoth. Zeitg. 21.) E. Jacobsen hat *Papiermanschetten* mit Bleiweiss bestrichen gefunden, die offenbar der Gesundheit nachtheilig werden können. Dasselbe gilt von Cigarrenspitzen, welche mit Bleiweiss lackirt sind (Apoth. Ztg. 26).

Ein Fall von Bleikolik und anderen Symptomen von Saturnismus kam Fischer in Ulm (Blätter f. Wundärzte H. 2. p. 97) vor, wo das längere Zeit hindurch fortgesetzte Verbinden eines Fussgeschwürs mit bleihaltigen Präparaten (Bleiweissalbe und Solutio Plumbi acetici abwechselnd) als Ursache anzusehen ist.

Garrod (Lancet. 1. p. 1) betrachtete bei einem aus Ostindien zurückgekehrten Mann exquisite Bleilähmung, als deren Ursache sich das Schnupfen eines in Calcutta gekauften Englischen Schnupftabaks erwies. Derselbe war in *Bleiplatten* verpackt und zeigte sich mit weissen Krystallen durchsetzt, welche besonders zahlreich an den Wänden waren. Garrod weist auch auf die Schädlichkeit der bleihaltigen Haarfärbemittel hin, namentlich der aus Bleizuckerlösung mit darin suspendirtem Schwefel bestehenden, nach deren Anwendung er wiederholt Kopfwahl und andere nervöse Symptome beobachtete, welche nach Beseitigung der schädlichen Kosmetike verschwanden. Bei der letzten Choleraepidemie in England sollen wiederholt leichte Anfälle von Koliken vorgekommen sein, welche auf der prophylaktischen Anwendung von Bleizucker beruhten.

Noch aus dem Vorjahre stammen Beobachtungen von Kersch in Prag (Memorabilien 12. p. 280). Derselbe sah hartnäckige Verstopfung und Convulsionen bei einem 2jährigen Knaben in Folge des Essens von einer Schüssel, die 15% Blei enthielt. Unde, welche saure und fettige Nahrungsmittel frassen, welche in dieser Schüssel zubereitet waren oder gestanden hatten, wurden dadurch ebenfalls bleikrank. Einen zweiten als Bleiaffection aufgefassten pathologischen Zustand beobachtete Kersch bei einem Handschuhmacher, vielleicht in Folge von Bearbeitung von Leder mit Krem-

serweiss oder durch Manipulation kieselaurer Bittererde, von welcher in dem Leder eine Sorte zur Anwendung kam, welche 33% Bleiweiss enthielt.

Interessant ist eine von Gustin (Arch. méd. Belges III. p. 326) aus St. Nicolas in Belgien berichtete Massenvergiftung durch Blei. Alle Leute des Ortes, welche Bier aus einer dortigen Brauerei erhielten, erkrankten, die meisten an hartnäckiger Verstopfung, Einzelne an schwerer Kolik und Krämpfen. Die Ursache wurde erst bekannt, als drei Ochsen zu Grunde gingen, welche mit Malz aus der betreffenden Brauerei gefüttert waren. Man constatirte nun, dass Bier und Malz dadurch bleihaltig geworden waren, dass der Bottich mit einem *mennigehaltigen* Firniss überzogen war, damit das Bier keinen Geschmack nach dem Holze annehmen sollte. Im Bier wurde Bleigehalt chemisch festgestellt.

F. Roques (Mouvement méd. 20) macht darauf aufmerksam, dass Blödsinn und Epilepsie sehr häufig bei Kindern von Eltern vorkommen, welche in ihrem Geschäfte viel mit Blei zu thun haben. Es ist dabei nicht nöthig, dass die Eltern an einer ausgesprochenen Bleiaffection leiden. Roques hat eine Menge darauf bezüglicher Fälle gesammelt, die indessen noch vermehrt werden müssen, ehe sie wirklich zu Schlussfolgerungen berechtigen. Aber auffallend ist das Verhalten der Nachkommenschaft eines Anstreichers, welcher wiederholt Anfälle von Saturnismus hatte, wo das älteste Kind epileptisch und blödsinnig ein anderes schwachsinnig war und die übrigen 7 sämmtlich an Convulsionen zu Grunde gegangen waren, und noch auffallender ist es, dass ein Lettgiesser, so lange er sein Geschäft betrieb, lauter epileptische und verwachsene Kinder zeugte, während er nach Aufgabe seines Geschäfts 4 Normalmenschen zum Leben verhalf. Natürlich waren die Mütter in den von Roques angeführten Fällen vollkommen gesund.

Zur *Symptomatologie* der chronischen Bleivergiftung bemerkt Hollis (Brit. med. Journ. Dec. 14. p. 652), dass sehr häufig Zittern mit oder ohne Bleiparalyse vorkomme, dass sich meist auf die Vorderarme beschränke, bisweilen die Gesichtsmuskeln betreffe, nur selten allgemein sei. Dies Symptom soll sehr frühzeitig bei Leuten, welche Blei in der Hitze bearbeiten, vorkommen, so namentlich bei Lettern- und Gelbgiessern, bei Personen, welche mit der Anfertigung von Bleiröhren oder mit dem Verlöthen derselben beschäftigt sind, wenig bei Bleiweissfabrikarbeitern und fast nie bei Anstreichern. Hollis erwähnt einen Fall, wo ein mit Verlöthen von Gasröhren beschäftigter Mann sich dadurch Bleikrankheit zuzog, dass er mit dem Munde durch Saugen zu constatiren suchte, ob die Verlöthung gelungen sei oder nicht.

Fälle von Amaurosis saturnina, auf weisser Atrophie des Sehnerven und Gefässverengung beruhend, bei Arbeitern in Bleiweissfabriken im Krankenhause zu Hull beobachtet, werden in Med. Times and Gaz. June 15 mitgetheilt und scheinen in jener Gegend nicht zu den Seltenheiten zu gehören. In dem einen Falle waren

keine sonstigen Bleiaffectionen vorhanden, in dem anderen waren solche sehr ausgesprochen als Anästhesie der Hände und Arthralgie, vorher als Kolikanfälle. Natürlich waren sie unheilbar.

Auf die interessante Studie von A. Kussmaul und R. Mayer (Arch. klin. Med. IX, 285) zur *pathologischen Anatomie der Bleivergiftung* können wir uns nicht versagen hinzuweisen, da ein gedrängter Auszug nicht thunlich ist.

## II. Kupfer.

*Vergiftung durch Kupfervitriol.* Eine von Maschka (Wien. med. Wochenschr. 1871. 26) mitgetheilte Selbstvergiftung durch Kupfervitriol, wo das Erbrochene blau gefärbt und Stückchen Kupfervitriol enthaltend erschien, ist durch die Erscheinungen bei Lebzeiten und den Leichenbefund von Interesse. Bald nach dem Einnehmen des Kupfervitriols zeigten sich Kupfergeschmack, bleiche Färbung der Lippen und bläuliche Färbung derselben am inneren Rande und im Mundwinkel, blaue Färbung und Kälte der Zunge, Kälte und Cyanose der Extremitäten, Durst, Hinfälligkeit, Beschleunigung und Kleinheit des Pulses, zusammenschnürendes Gefühl im Schlunde, Schmerz im Epigastrium, das bei Druck empfindlich war, sowie grünlich gelbe Stuhlentleerungen. Am 1. Tage wurde wenig Harn von normaler Beschaffenheit entleert, am 2. Tage enthielt der Urin Albumin und Blut. Der Tod erfolgte erst am 12. Tage, nachdem schliesslich noch Ikterus, Lebervergrösserung, Tenesmus und blutige Stühle eingetreten waren. Bei der Section fand sich Schwellung und Verdickung der Magenschleimhaut, die mit zähen Schleim bedeckt war, bräunliche Färbung längs der grossen Curvatur und kreuzergrosse Verschorfung im Fundus ventriculi; die Leber war von gewöhnlicher Grösse, die Substanz braungelblich, weich, fetthaltig, mässig blutreich, die Gallenblase enthielt einige Tropfen dunkler zäher Galle. Auch die Nieren waren geschwellt, die Pyramiden comprimirt, die Nierensubstanz von gelblicher Färbung.

## 12 Zink.

*Zinkvitriol.* — Makintosh (Lancet, May 25), berichtet die Vergiftung seines Bedienten mit 1 Unze Zinkvitriol, die derselbe aus Versehen statt Bittersalz genommen hatte. Die Erscheinungen waren heftiges Erbrechen und Purgiren, Crampf in Armen und Beinen, Schmerzen im Unterleibe, namentlich in der Blasen-gegend, Gefühl von Wundsein im Halse, Schwindel und Schwäche, welche auch am Tage nach der Vergiftung noch vorhanden waren. Der Kranke war am 3. Tage wieder gesund, ohne dass er Gegengift bekommen hatte.

## 13. Eisen.

*Eisenchlorid.* — Dass die Präparate des Ferrum sesquichloratum unter Umständen gefährlich werden können, wenn sie in concentrirter Form in Anwendung gebracht werden, beweist ein in Dublin vorgekommener Fall, wo eine Schneiderin in der Apotheke statt Mixtura Ferri aromatica Eisensesquichloridtinctur erhielt und nach dem Einnehmen einer Quantität starke Entzündung im Munde bekam, welche ihre Aufnahme in das Hospital nothwendig und sie eine Zeit lang arbeitsunfähig machte. (Pharm. Journ. Febr. 17. p. 675).

## 14. Alkali-Metalle.

*Chlorkalium und Chlornatrium.* — Eine vergleichende toxiologische Studie über diese beiden Salze haben Falck und Hermanns (Lit. Vzh. Nr. 8. Virchow's Arch. Bd. 56 p. 305) unternommen, wonach nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Differenzen bestehen. Chlorkalium wirkt bei Hunden 53mal intensiver als Chlornatrium und beeinflusst wie bekannt das Herz; Chlornatrium steigert die Diurese bedeutend und wirkt auf die Respirationsschleimhaut, indem es starken Ausfluss aus Maul und Nase veranlasst, welche Actionen bei dem Chlorkalium vorgehen. Das ausgeschnittene Froschherz wird durch concentrirte Lösungen von Chlornatrium zum Stillstand gebracht, während diluirte Lösungen anfangs eine Steigerung der Bewegungen hervorrufen. Süsswasserfische können selbst in verdünnten Kochsalzlösungen ( $2\frac{1}{2}\%$ ), selbst wenn dieselben stark sauerstoffhaltig sind, nicht leben, sondern werden darin sofort unruhig, agitiren mit Maul- und Kiemendeckel, fallen dann auf die Seite, bekommen allgemeines Zittern, woran sich auch die Flossen betheiligen und sterben asphyktisch. Offenbar ist der Tod die Folge der reizenden Einwirkung auf die Kiemen, welche reflectorisch Stillstand der Respiration herbeiführt. Bemerkenswerth ist auch das Weisswerden der Fischeaugen im Pupillengebiete, welches wohl der durch Chlornatrium veranlassten Kataraktbildung bei Fröschen entspricht.

*Kali nitricum.* — P. R. Bailey (Philadelphia med. and surg. Rep. June 27. p. 75) theilt einen durch seinen Verlauf interessanten Fall von Vergiftung durch Salpeter mit, wobei der Vergiftete nicht weniger als 4 Unzen in Wasser gelöst statt Bittersalz verschluckt hatte. Die Krankheitserscheinungen bestanden zuerst in brennendem Magen- und Leibschmerz, Uebelkeit, ohne dass es zu Erbrechen kam, kühler Temperatur der Körperoberfläche, ausgenommen am Kopfe, doch trat sehr bald an Stelle dieses Zustandes grosse Hitze, Kopfcongestion, Vollwerden des Pulses und furiundes Delirium ein, dann kam es nach vorgängigem Aderlass zu einem zweiten Anfall von Collapsus und ein solcher Wechsel von congestiven und depressiven Zuständen wiederholte sich noch am zweiten Tage der Vergiftung, wo völlige Bewusst-



losigkeit und Pulslosigkeit sich einstellte. Der Kranke genas, doch nahm die Reconvalescenz 2—3 Monate in Anspruch.

**Kieselsaures Natron.** — Rabuteau und Papillon (Compt. rend. LXXV, 18. 25) betonen das ausserordentliche fäulniswidrige Vermögen von kieselsaurem Natron, welches sich an Blut, Eiter, Harn bei Zusatz von etwa 2 % zeigt. Diese Thatsache findet ihre Bestätigung durch Picot (Compt. rend. LXXV, 25. p. 1076). In concentrirter Lösung des kohlensauren Natrons lösen sich Blut und Eiterkörperchen völlig auf, ebenso Vibrionen und Bakterien. Fauler Eiter wird dadurch geruchlos und hält sich dann lange Zeit unverändert. Auch auf die Traubenzuckergährung und Milchsäuregährung, sowie auf die Einwirkung von Myrosin auf Sinigrin hat das kohlensaure Natron einen hemmenden Einfluss. Das Mittel ist in Folge davon bei Blasenverengung mit Erfolg in der Weise verwerthet, dass man 1/2procentige Lösungen in die Blase injicirte, (Marc Séé und Gontier), auch ist es gegen Tripper und Schankergeschwüre gebraucht, sowie bei Fluor albus (Picot). Innerlich darf das Mittel nicht angewendet werden, da es durch Auflösung der Blutkörperchen giftig zu wirken vermag. Hunde, denen Rabuteau 1—2 Grm. in das Blut injicirte, starben in 8—10 Tagen und die Section wies fettige Degeneration in Leber und Nieren, sowie Abstossung des Epithels der Nierenkanälchen nach.

## b. Organische Gifte und Arzneimittel

### a. Künstlich darstellbare Kohlenstoffverbindungen.

#### 1. Kohlenoxyd.

Eine Vergiftung durch Kohlendunst, wo sechs Personen an grosser Schwäche und mehrere darunter an Erbrechen, und Schmerzen im Epigastrium litten, wird von Riemschläger (Arch. méd. Belges Febr. p. 106) mitgetheilt. Sie hat ein besonderes Interesse dadurch, dass die Vergifteten in den oberen Stockwerken des Hauses geschlafen hatten, während die Ursache, ein stark mit Steinkohlen geheizter Calorifère (grosser Ofen), im Erdgeschoss sich befand. Die Atmosphäre der Schlafzimmer hatte einen eigenthümlichen faden, säuerlichen, die Kehle reizenden Geruch.

#### 2. Aethylalkohol.

Zur *physiologischen Wirkung des Alkohols* im Hinblick auf Temperaturveränderungen im gesunden und kranken Organismus sind eine Reihe von Broschüren, von Bouvier (Lit. Vchn. 10), Rabow (Lit. Vchn. N. 11), Marvaud (Lit. Vchn. N. 13) erschienen, deren Resultate jedoch keineswegs übereinstimmen. Die interessanteste dieser Schriften ist offenbar diejenige von Marvaud, Professor der Ecole de médecine militaire im Val-de-Grâce,

welcher schon 1869 eine Preisaufgabe der Société de médecine de Bordeaux gelöst hat, in der er die fiebervermindernde Wirkung des Alkohols darthat. Die jetzige Arbeit ist eine Erweiterung der alten, besonders in Hinsicht auf die therapeutische Bedeutung des Alkohols, wozu dem Verfasser seine Stellung als chef de service in einem bedeutenden Krankenhause die beste Gelegenheit bot. Seine Beobachtungen in dieser Beziehung erstrecken sich auf fast 500 Kranke, wovon 80 an Typhus, 300 an Variola (während der Belagerung von Paris), 25 an Scharlach, 30 an Masern, 30 an Pneumonie und 15 an acutem Gelenkrheumatismus litten. Die Schrift zerfällt in drei Theile, deren erster die Physiologie des Alkohols, die zweite die Bedeutung desselben für die Hygiene, der dritte die therapeutische Wirkung der Spirituosa bespricht. Nur auf den ersten Abschnitt gehen wir etwas näher ein, da derselbe manche dem Verfasser eigenthümliche Anschauungen bietet. So nimmt er z. B. an, dass der Alkohol nur sehr wenig im Magen zur Resorption gelange, sondern diesen rasch passire und dann hauptsächlich im Dünndarm aufgesogen werde. In Hinsicht der Wirkung des Alkohols im Blute glaubt Marvaud, dass der Alkohol eine Rolle bei den exosmotischen Veränderungen der Blutkörperchen spielt, indem bei einem bestimmten Alkoholgehalte des Serums nach den Versuchen von Graham und Dutrochet die Strömung vom Innern der Blutkörperchen zum Serum sich mindere und so eine Retention des verbrauchten Materials im Innern der Blutkörperchen und eine Verringerung der zu ihrem Ersatze nöthigen Zufuhr resultiret. Marvaud schliesst sich der Anschauung derjenigen Autoren an, nach welchen der grösste Theil des Alkohols im Organismus verbrennt. Welche Veränderung derselbe in den chemischen Bestandtheilen des Gehirns und der Nervensubstanz hervorbringt, lässt er mit Recht unentschieden, obschon ihm das Protagon dabei am nächsten vorschwebt, aber er meint sehr gut: „nous croyons prudent de ne pas nous prononcer nettement sur ces résultats qui ne sont pas suffisamment prouvés pour avoir une grande importance scientifique“. Mit grosser Bestimmtheit hat er dagegen (wie früher Cl. Bernard) am trepanirten Kaninchen erkannt, dass nach Ingestion von Alkohol in fractionirten Dosen zunächst die Hirnhemisphären stark hyperämisch werden, worauf nach einiger Zeit ein bis zum Tode dauernder anämischer Zustand folgt. Diese Circulationsstörungen hielt er indessen nicht für ausreichend zur Erklärung des acuten und chronischen Alkoholismus. Die Einwirkung kleiner Dosen des Alkohols auf die Circulation hat Marvaud bei vier Gesunden mittelst des Marcey'schen Sphygmographen studirt. Die Veränderungen der Pulsfrequenz waren dabei verschieden. Bei zwei sehr nervösen, leicht reizbaren, nicht an Alkohol gewöhnten Männern trat Steigen (60—68, 68—72), bei einem Dritten nach 50 Grm. Sinken und beim Vierten keine Veränderung ein. Dagegen war die arterielle Spannung in allen Fällen vermindert.

Der Liebig'schen Theorie, dass der Alkohol ein Respirationsmittel sei, widerspricht Marvaud auf das Entschiedenste, weil er eine Abnahme der exhalirten Kohlensäure bewirke und die Temperatur herabsetze. Dieses Sinken der Temperatur nach kleinen Dosen Eau-de-vie (50—150 Grm.) sah der Verfasser wiederholt an sich selbst (die Beobachtungen wurden Nachmittags gemacht) und zwar um 5—8 Zehntelgrade, was oft 1 Stunde und darüber anhielt.

Nach Marvaud gehört der Alkohol zu derjenigen Abtheilung der Mittel, welche er selbst als Sparmittel oder Antideperditoria (Dynamophora oder Dynamisants von Gubler) bezeichnet, da er neben Herabsetzung der Temperatur das Nervensystem stimulire und die Desassimilation verlangsamt. Zum Beweise für letzteres führt Marvaud eine Reihe von Selbstversuchen vor, wo unter dem Einflusse von 100 Grm. Cognac die Diurese zunahm, dagegen Harnstoff, Harnsäure und die festen Stoffe überhaupt im Urine abnahmen.

Bezüglich der durch Alkohol bedingten Fettbildung glaubt der Verfasser, dass ein Theil des Alkohols sich direct oder nach Bildung intermediärer Producte umwandle. Die fettige Degeneration bei Säuern sieht er als Folge der durch die antideperditorische Wirkung des Alkohols bedingten Beschränkung des Stoffwechsels der Zellen an, und er will dieses Phänomen als Folge aller Antidenutritiva betrachten. Uebrigens will er auch bei Kranken, welche einer Arsencur unterworfen waren, eine Abnahme des Harnstoffes und der Harnsäure constatirt haben, was mit den neueren exacten Untersuchungen von Focker und v. Boeck nicht übereinstimmt.

Ueber die *Ausscheidung des Alkohols* hat Dupré (Practitioner, VIII. 148. 224) Versuche angestellt, deren Hauptresultate die folgenden sind:

1) Es wird etwas Alkohol im Urin und Athem eliminirt, allein die Menge desselben ist nur ein äusserst kleiner Bruchtheil des in den Körper eingeführten Alkohols.

2) Die Menge des eliminirten Alkohols wird nicht, auch durch noch so lange fortgesetzte Alkoholdiät vermehrt (vollständiger Verbrauch der täglich eingeführten Weingeistmenge).

3) Die Elimination des Alkohols cessirt 9—24 Stunden nach der Einfuhr. Im Urin von Personen, die schon sehr lange Zeit keine Spirituosa genossen, findet sich ein Körper, der alle Alkohol-Reactionen gibt, ohne Alkohol zu sein. Bezüglich der Jodoform-Reaction wurde dies schon von Lieben gezeigt. Nach Dupré findet sich dieser Körper in der ersten Zeit nach einer angestellten Alkoholdiät in sehr geringer Menge und erreicht erst nach fortgesetzter Enthaltensamkeit von Alkohol sein normales Maass.

*Chronische Alkoholvergiftung.* — Pupier (Compt. rend. LXXIV. 22) will bei Versuchen an Hühnern und Kaninchen Differenzen zwischen der Wirkung diverser Spirituosa bei längerem Gebrauche constatirt haben. Roth- und Weisswein erzeugten in

2½ Monat Hypertrophie der Kämme ohne besondere Alteration des Gewebes; Absynth führte zu extremer Abmagerung, während die übrigen Getränke den Panniculus adiposus nicht merklich beeinträchtigten. An der Leber fand Pupier nach Rothwein Vergrößerung und Verfettung der Leberzellen, während nach Weisswein und besonders nach Absynth die Leber hart, derbe, verkleinert, auf beiden Seiten uneben, in der Mitte rothbraun und sonst mit zahlreichen weissen Vertiefungen versehen erschien und eine ausserordentliche Erweiterung der Gefässe bei Compression und Degeneration der Leberzellen darbot.

### 3. Aethyläther.

In England sind durch Gastrollen, welche der Bostoner Augenarzt Joy Jeffries (Lancet, Aug. 17. Boston med. Journ. Oct. 3) im ophthalmologischen Congresse und in verschiedenen Hospitälern Londons gegeben, neuerdings wieder Versuche über Anwendung des Aethyläthers als Anästheticum gemacht. Besonders von J. B. Morgan (Med. Press and Circul. July 31. Aug. 7. 21. Brit. med. Journ. Oct. 12. Nov. 23. Dubl. Quart. Journ. Nov. p. 360), aber auch von Butlin (Brit. med. Journ. Oct. 23), Thomas Jones (ibid. Nov. 23. 30), Couper (ibid. a. a. O.), Warrington Howard (Med. Chir. Transact. 55. p. 5) werden die geringeren Gefahren der Aetherisation hervorgehoben. Nach dem Berichte der ärztl. Gesellschaft zu Virginien stellt sich das Verhältniss der Todesfälle zur Summe der Operirten

bei Aether	= 4 : 97815 = 1 : 23204
„ Chloroform	= 53 : 15260 = 1 : 2873
„ Mischung von Chloroform u. Aether	= 2 : 11176 = 1 : 5508
„ Methylenbichlorid	= 2 : 10000 = (1 : 5000)

Hiernach ist Aether etwa 8mal weniger gefährlich als Chloroform. Dass er aber wirklich, was manche Aetherfanatiker läugnen, auch Todesfälle bedingen kann, beweist eine neue Beobachtung aus New York, welche W. B. Dunning (New York med. Record. Oct. 1) beschreibt. Ein 68j. Pat. wurde wegen Bruches des linken Femur zur Vornahme der Streckung durch Aether anästhesirt. Die Anwendung desselben geschah langsam und vorsichtig, und nach 10 Minuten stand Pat. vollständig unter dem Einfluss des Mittels. Nach wenigen Secunden wurde die Athmung ungewöhnlich frequent und keuchend; der Puls blieb gleichwohl voll und regelmässig. Der Thorax wurde zwei oder dreimal zusammengepresst, und die Respiration wurde wieder normal. Der Aether wurde nun 4 oder 5 Minuten entfernt, indess wegen beginnender Muskelcontractur dann wieder vorgehalten. Nach 1 oder 2 Minuten erweiterten sich die Pupillen rapide, die Athmung hörte auf; das Herz schlug noch. Sofort wurde die künstliche Respiration durch electriche Reizung eingeleitet; die Muskeln zeigten auch gelegentlich eine krampfartige Bewegung, aber

Pat. athmete nicht mehr. Die Bemühungen wurden 40 Minuten lang fortgesetzt, bis jede Reaction auf electriche Reizung aufhörte. Bei der Autopsie, 7 Stunden post mortem, fand sich Todtenstarre; das Blut war flüssig, Gehirn und Schleimhäute weder anämisch noch abnorm blutgefüllt; Trachea und Larynx etwas bleich. Das Herz enthielt ein wenig flüssiges Blut; geringe Atherosen an der Basis der Aortenklappen. An beiden Lungen alte Adhäsionen; unterer Lappen der rechten im Stadium der rothen Hepatisation. Leber klein und fest, enthielt eine ziemliche Quantität flüssigen Bluts. Die anderen Organe normal.

Die chemische Untersuchung des Aethers ergab Nichts, was auf den plötzlichen Tod Bezug haben könnte; weder der Qualität noch der Quantität — es waren etwa 6 Unzen verbraucht — ist die Todesursache beizumessen. Sicher sind aber die Verhältnisse der Lungen, wie das auch Bigelow (Boston med. and surg. Journ. Oct. 24) betont, für den tödtlichen Erfolg der Narkose von Bedeutung gewesen, und insofern zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen diesem Aethertodesfall und den meisten Chloroformtodesfällen.

#### 4. Chloroform.

*Tod in der Chloroformnarkose.* Die Zahl der in diesem Jahre in Grossbritannien an Chloroform in der Narkose zu Grunde Gegangenen scheint ausserordentlich gross gewesen zu sein, so dass sie von verschiedenen Seiten auf 1 Todesfall per Woche geschätzt wird, was jedoch wohl übertrieben ist. Die von August vorgekommenen Fälle hat Thomas Green aus Bristol (Brit. med. Journ. Dec. 7) nebst zwei durch Methylenbichlorid vorgekommenen analogen Todesfällen zusammengestellt. In der letzten Woche des August kamen 2 Todesfälle in London vor, davon 1 im Great Northern Hospital, 1 in der Privatklinik eines nicht namhaft gemachten, berühmten Londoner Operateurs. Aus Anfang October stammt ein Fall aus Brighton, wo eine 70jährige Dame durch Chloroform zu Grunde ging (Brit. med. Journ. Oct. 3); ein Fall im London Hospital, ein anderer im London Southern Ophthalmic Hospital, ein weiterer, von Marshall berichteter, im Nottingham Hospital, ferner ein von Bird in York beobachteter Fall, alle ausgezeichnet durch die geringen Mengen Chloroform, welche verbraucht wurden und das plötzliche Sistiren des Pulses. Aus den früheren Monaten datirt ein Fall von Priestley Smith in Birmingham and Midland Eye Infirmary, wo der Tod des 26jährigen Patienten, der ein starker Trinker war, erfolgte, ehe die beabsichtigte Iridektomie gemacht werden konnte; hier waren sogar nur  $1\frac{1}{2}$  Drachmen Chloroform verbraucht, der Herzmuskel war atrophisch und verfettet.

Chaffers in Keighley (Brit. med. Journ. Apr. 20) sah den Tod einer Frau in der Chloroformnarkose dadurch zu Stande kommen, dass ihr eine Goldplatte mit falschen Zähnen in den

Kehlkopf gerieth, wodurch sie erstickt zu sein scheint. Trotz Entfernung der Platte und Einleiten künstlicher Respiration erfolgte der Tod. Dieser Fall kann somit nicht wohl zu den eigentlichen Chloroformtodesfällen gehören, und ebenso ist es uns zweifelhaft, ob wir einen deutschen Fall von Ficinus (Arch. d. Path. H. 1. p. 90) dahin rechnen sollen, wo die Section Zerreiſung der Leber constatirte, die freilich wohl bei den künstlichen Respirationsversuchen entstanden sein kann.

In Lyon hat ein von Cabasse (Lyon méd. 12. p. 166) berichteter Fall aus dem Kriege, wo ein Officier, dem durch einen Bombensplitter der Unterschenkel weggerissen war, und der dabei eine intensive Blutung bekommen hatte, unter der Chloroformnarkose synkoptisch zu Grunde ging, nachdem die Amputation des Unterschenkels an ihm vollzogen war, die Société de médecine in Aufregung gebracht. Mit Recht macht Lubanski (ebendas. 13) darauf aufmerksam, dass in einem Falle so hochgradiger Anämie überhaupt kein Anæstheticum angewendet werden solle, und dass der Patient in der Aethernarkose ebenso gut wie in der Chloroformnarkose gestorben sein würde. Aber die Lyoner Aether-Enthusiasten, Pétrequin und Diday an der Spitze, schlagen doch Capital aus dem Falle, und Letzterer will sogar das Chloroform geradezu gesetzlich verboten wissen. Wenn wir Diday's Reden recht verstehen, so hält er jeden Arzt, der Chloroform anwendet, für einen des Versuchs eines Todschlages Schuldigen!

Auch in Stockholm wurde in diesem Jahre ein Chloroformtodesfall, von Berghman (Hygiea. Svenska Läkare Sällsk.-Förhandl. p. 205) mitgetheilt, beobachtet. Derselbe betrifft einen 28jährigen Soldaten, dem eine Fissura ani operirt werden sollte; das Chloroform wurde 5—7 Minuten angewandt, ohne dass Respiration und Puls Besonderheiten zeigten, dann trat plötzlich Opisthotonos ein, wo sofort das Chloroform entfernt wurde. Einen Moment nach vollführter Operation wurde der Kranke cyanotisch, und die Athmung hörte auf, und die sofortige Elektrisation des Phrenicus konnte nur Anfangs Inspirationsbewegungen zu Wege bringen, die aber bald aufhörten. Die Section constatirte Hyperämie der Galea aponeurotica und Dura mater, starke Hyperämie der Abdominalorgane, theerartiges, dunkles Blut, Ausdehnung des rechten Ventrikels und Leere des linken, keine Fettentartung des Herzmuskels. Das Chloroform war anscheinend nicht rein, zwar nicht salzsäurehaltig und vom richtigen Siedepunkte, aber von zu niedrigem spec. Gewichte.

*Chronische Chloroformvergiftung.* Von dem bis jetzt recht seltenen Chloroformismus chronicus genuinus — im Gegensatz zu der von Casper fälschlich sog. chronischen Chloroformvergiftung — hat Kurrer (Württb. med. Corrsbl.) einen Fall mitgetheilt, welcher beweist, dass es in der That Individuen gibt, welche in ähnlicher Weise wie Opiophagen und Schnapstrinker eine unwiderstehliche Leidenschaft für Chloroform bekommen. Der Kranke, ein auffallend kräftiger Artillerie-Officier, hatte bei einem Sturze

mit dem Pferde eine grosse Hernia ventralis sich zugezogen und dabei sich, um Schlaf zu bekommen, der Chloroforminhalationen bedient und dabei allnächtlich 2—3 Unzen verbraucht, indem er etwa 1 Drachme davon auf ein Tuch schüttete und inhalirte, um, sobald er wieder zu sich kam, dieselbe Procedur zu wiederholen. Diese Inhalationen setzte er 2 Jahre lang fort, obschon danach starke Anämie, Abmagerung und complete Appetitlosigkeit eintrat, ja er steigerte schliesslich die Dosis auf 3—4, selbst auf 8—12 Unzen pro nocte. Bei den Inhalationen hatte der Kranke stets beide Fenster offen. An einem schönen Morgen fand ihn sein Bedienter todt. Section ist nicht gemacht.

*Vergiftung durch interne Einverleibung von Chloroform.* Busey (Amer. Journ. of med. Sc. Act. p. 430) theilt zwei Fälle von Chloroformismus acutus mit. In dem einen hatte ein 4jähriges Kind aus Versehen einen Theelöffel voll Chloroform erhalten, wonach es über Brennen im Munde und Magen klagte und  $\frac{1}{2}$  Stunde später wie berauscht war. Interessant ist, wie in diesem Falle bei *Darreichung von warmem Wasser* zur Erregung von Erbrechen ganz plötzlich Coma mit Anästhesie eintrat, welches bis zur Rückkehr der Sensibilität der Cornea 1 Stunde und bis zum völligen Verschwinden der Erscheinungen 4 Stunden dauerte. Brandy, warme Fussbäder und Unterhaltung der Respiration wurden angeordnet.

Der zweite Fall ist etwas dunkel, indem die Vergiftete nach ihrer Aussage Strychnin verschluckte, wahrscheinlich aber Opiumtinctur, Chloroform und Tinctura Camphorae; auch in diesem Falle trat das völlige Coma nach der Darreichung warmen Wassers als Emeticum auf. Busey wandte hier auch Eissäcke auf die Wirbelsäule an, deren Nutzen im Verschwinden des bestehenden Trismus, rascher Wiederherstellung der Sensibilität der Cornea und Kräftigerwerden des Pulses bestanden haben soll.

##### 5. Sonstige Anaesthetica.

*Trichlorhydrin.* — Diese Substanz, welche als *dreifach gechlorter Propylwasserstoff* betrachtet werden kann und somit eine analoge Zusammensetzung wie Chloroform und Aethylidenchlorid besitzt, die aber auch von der modernen Chemie als ein Glycerin angesehen wird, dessen 3 Hydroxyle durch Chloratome vertreten sind, eine wasserhelle, ölige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von süsslich brennendem Geschmacke und von einem an Chloroform erinnernden Geruche, wirkt nach Versuchen, welche A. Romensky im Züricher physiologischen Laboratorium anstellte, anaesthetisch. Zu 1 Tropfen intern bedingt es bei Fröschen in 15 Minuten Schwächerwerden der spontanen Bewegungen und der Reflexe auf Kneipen und verlangsamt den Herzschlag, welche Erscheinungen 4 Stunden anhalten; zu 5 Drachm. bis 1 Grm. bei Kaninchen in 5 Minuten Schlaf von 10 Minuten bis mehreren



Stunden Dauer mit bedeutender Abnahme der Reflexe, welche sogar völlig schwinden können, Verlangsamung der Respiration und Acceleration des Herzschlages, anfangs starke Erweiterung, dann Verengung der Ohrgefäße, Sinken der Temperatur (bis um  $3^{\circ}$ ), anfänglichem Steigen, dann starken Sinken des Blutdruckes. Kleinere Dosen bewirken Schläfrigkeit, Schwäche der Bewegungen mit wankendem Gange, welche auch nach 7 Dgm. bei einem Hunde eintraten, der  $1\frac{1}{2}$  Stunde später Erbrechen bekam. Bei 4 Patienten, welche sämmtlich an Neuralgien litten, bewirkten 5 Dgm. bis 1 Grm. Abnahme der Schmerzen, in 1 Falle trat Schlaf von 10 Min. Dauer ein. Bei allen kam es 4—7 Stunden nach den Einnehmen, gleichviel ob das Trichlorhydrin in Kapseln oder in Emulsion gegeben war, zu Erbrechen, wodurch das Mittel sich als Medicament verbietet. Bei Romensky bedingten 2 Grm. starke Neigung zum Schlafe, Kopfweh und Hitzegefühl im Gesicht, welche Erscheinungen 2 Stunden anhalten, ohne dass es zum Schlafe kam; Unsicherheit im Gange und Schmerzen im Kreuz blieben noch eine Zeit lang bestehen; in der Nacht kam es zu heftigem Erbrechen und in den folgenden 2 Tagen zu Magenkatarrh.

Die Dämpfe des Trichlorhydrins wirken bei Fröschen und Kaninchen wie Chloroform, nur schwieriger anästhesirend.

*Dichlorhydrin* wirkt vom Magen aus dem Trichlorhydrin vollkommen analog, macht aber noch heftigere Reizung.

*Trichlorbenzol* und *Chloranil* bringen bei interner Application bei Fröschen und Kaninchen keine Wirkung hervor.

*Ameisensäure-Aether*. Um seine Theorie zu stützen, dass bei der Wirkung des Chlorhydrats auch durch die Ameisensäure mit bedingt werde, (vgl. vorigjähr. Ber. p. 500), hat Byasson (Journ. de l'Anat. et de Physiol. 3. p. 300) Versuche mit *Ameisensäure-äther* an Ratten, Meerschweinchen und Hunden angestellt. Danach bewirkt dieser Aether, welcher sehr leicht im Organismus durch die Alkalien des Blutes in Alkohol und ameisensaures Alkali gespalten wird, bei Inhalation Sinken der Temperatur, selbst um  $3\frac{1}{2}$  Grad; dabei treten besondere Zeichen von Asphyxie ein, nicht aber so vollständig wie bei Chloroform Muskeler schlaffung und Anästhesie. Die Wirkung hält mehrere Stunden an. Subcutan bedingen 1—2 Ccm. bei Meerschweinchen und Ratten, 4—6 Ccm. bei Hunden weniger starke Asphyxie, dagegen Schlafneigung, und Sinken des Eigenwärmes, Herabsetzung, aber nicht völlige Aufhebung des Gefühls. 6—8 Grm. bedingen beim Menschen keine anderen Symptome als Schlafneigung; im Urin findet sich danach Ameisensäure. *Essigsäure-Aether* hat keine so ausgesprochene Wirkung in gleichen Dosen wie Ameisensäure-Aether.

*Methylenbichlorid*. — Ueber einen Todesfall durch Methylenbichlorid im Middlesex Hospital wird im Brit. med. Journ. Oct. 19. p. 441 berichtet. Er betrifft einen 49jähr. Bierkarrenfuhrmann, dem eine Fistula ani operirt werden sollte, und welcher grosse Furcht vor dem Chloroformiren zeigte; nach wenigen Inhalationen aus dem mit 2 Drachmen gefüllten Apparate trat starke Excita-

tion, Rigidität und Opisthotonos ein, doch wurde das Methylen bei fehlender Lividität noch 2 Min. fortgesetzt, bis die Narkose vollständig war. Mehr als 2 Drachmen wurden nicht inhalirt. Als der Patient auf die linke Seite gekehrt wurde, stellte sich plötzlich Lividität ein, die Pupillen verengerten sich anfangs und erweiterten sich 3 Min. später; die Respiration cessirte und der Puls wurde fast unfühlbare. Trotz Sylvesters Methode, Galvanismus, Brandy Clystiere erfolgte der Tod. Die Section constatirte unbedeutende Hirnhyperämie, starke Lungenhyperämie mit Eekchymosen der Bronchial- und Trachealschleimhaut und Verwachsung der rechten Lungen mit den Rippen; das Herz war gross und schlaff, leer, mit einer Quantität Fett oberflächlich bedeckt, die Fasern die Anfänge von Verfettung, jedoch nicht ausgesprochen, zeigend; Aorta etwas atheromatös, Leber gross, fettig, Nieren hyperämisch, Blut flüssig und sehr dunkel.

*Zweifach Chlorkohlenstoff - Alkoholat.* E. Hardy und Dumonpallier (Bull. gén. de therap. Juill. 15. p. 34) fanden eine durch Destillation von Chlorkohlenstoff mit Alkohol erhaltene, bei 66° siedende Flüssigkeit zu 15 Grm. bei Hunden anästhetisch wirkend. Die Excitationsperiode war viel unbedeutender wie bei Chloroform, aber es traten in derselben leichte Zuckungen ein, weshalb sie dem Mittel wohl kaum ein günstiges Prognosticon für die Anwendung beim Menschen verheissen. Uebrigens fragt es sich, ob das von ihnen erhaltene Product wirklich eine chemische Verbindung ist, und da es durch Wasser, wie sie angeben, in Alkohol und Chlorkohlenstoff zerfällt, dürfte es im Organismus auch nur durch diese wirken, welche beide kein Vertrauen verdienen, namentlich nicht der viel stärker auf das Herz wirkende Chlorkohlenstoff.

#### 6. Amylnitrit.

Ueber die Wirkung des Amylnitrits gibt Battmann (Jahresber. des Vereins für Natur u. Heilk. 1871. 2. p. 25) folgende Mittheilungen. Sofort nach dem Beginn der Einathmung von 3 Tropfen tritt Pulsbeschleunigung, nach  $\frac{1}{2}$  Minute sichtbares Schlagen der Carotiden, Röthung des Gesichts, in den meisten Fällen Pupillenerweiterung ein. Die subjectiven Erscheinungen bestehen in Hitze im Kopf, Gefühl von Völle, Klopfen, keineswegs Schmerz im Kopf; über Schwindel wurde sehr selten geklagt, constant aber über ein Kitzeln im Halse. Die Pulsfrequenz erreichte nach 1 Minute die Höhe von 96—136 Schlägen, als Maximum während der ganzen Wirkung, dabei ist der Puls klein. 2 Minuten nach Beginn der Einathmung ist der Puls circa 90, wird voller, die Spannung der Radialarterien lässt nach, das Gesicht verliert schon etwas an Röthe, die Pupille bleibt erweitert. 3 Minuten nach Beginn der Einathmung wird der Puls sehr voll, zählt circa 80 Schläge, die Carotiden hören auf, sichtbar zu schlagen, das Gesicht gewinnt die frühere Farbe, die subjectiven Empfindungen

des Patienten schwinden, die Pupille wird enger. Nach 4 Minuten ist die Reaction meist ganz vorüber. Therapeutische Effecte wurden nur bei Migräne, nicht aber bei Angina pectoris u. a. Neurosen erzielt.

## 7. Chloralhydrat.

*Physiologische Wirkung des Chloralhydrats.* — M'Ray (Edinburgh med. Journ. August p. 133) hat eine grössere Anzahl von Versuchen mit Chloralhydrat an Kaninchen angestellt, deren Einzelheiten hier natürlich nicht mitgetheilt werden können. Als allgemeine Sätze, welche sich aus seinen Versuchen ergaben, stellt M'Ray die folgenden auf:

- 1) Wenn der Schlaf eintritt, nehmen die Kaninchen ihre gewöhnliche Schlafposition ein und scheinen sich ganz behaglich zu fühlen.
- 2) Während des Schlafes bewegen sie sich bisweilen, als ob sie sich umlegen wollten und ist der Schlaf nicht anhaltend.
- 3) Bevor der Schlaf vollständig eintritt und wenn die Zahl der Respirationsbewegungen am tiefsten gesunken ist, gehen die Respirationsbewegungen etwas stossweise vor sich.
- 4) Wenn der Schlaf tief ist, zeigt sich die Respiration abdominal.
- 5) Im Schlafe vermag, wenn nicht vollständige Anästhesie vorhanden ist, lautes Geräusch das Thier, wenn nicht zu erwecken, doch die Respiration desselben zu beschleunigen.
- 6) Bei vollkommener Anästhesie haben weder lautes Geräusch noch Kneifen Einfluss auf die Respiration.
- 7) Kein Kaninchen erholt sich, was eine Zeitlang völlig anaesthetisirt war.
- 8) Die Thiere erwachen häufig aus dem Chloralschlaf und fressen, schlafen weiter, und ist die Wirkung des Chlorals vorüber, fressen sie mit Gier.
- 9) Sinken der Respiration geht dem Schlafe voraus und wenn die Zahl der Athemzüge weniger als 28 beträgt, tritt der Tod ein.
- 10) Vermehrung der Respiration während des Schlafes ist ein Zeichen der nahenden Genesung.
- 11) Zittern wurde nie beobachtet in Fällen, wo der Tod eintrat, aber es ging der Genesung voraus.
- 12) Bisweilen trat nach 10 Gran der Schlaf ein; bisweilen hatten 30 Gran kaum eine Wirkung, nach 60 Gran erfolgte in zwei Fällen der Tod, und in einem anderen wurde keine vollständige Anästhesie hervorgerufen.
- 13) Zu Zeiten war die Hyperästhesie von kurzer Dauer, bisweilen kaum wahrnehmbar.
- 14) Kleine Dosen vermehren, grosse Dosen vermindern die Coordination der Nervenkraft.
- 15) Das Sehvermögen scheint vor dem Gehör, das Gehör vor dem Geruch und der Geruch vor dem Gefühl afficirt zu werden.
- 16) Nach der Erholung von grossen Dosen sitzen die Thiere häufig sehr gern am Feuer.
- 17) Während der Anästhesie sind die Augenlider gewöhnlich vollständig geöffnet.
- 18) Die Kaninchen stürzen auf beide Seiten in gleicher Häufigkeit.
- 19) Speichelfluss wurde hier und da beobachtet, ebenso Erschlaffung der Sphinkteren, mit vermehrter Peristaltik der Blase und des Rectums.
- 20) Die unter die Haut gespritzte Lösung wird ungemein rasch auf-

gesogen. 21) Nach kleinen Dosen scheinen die Thiere, wenn die Wirkung vorüber ist, lebendiger als vor dem Versuche zu sein. 22) Nach Dosen von 10 Gran und darüber scheinen sie nicht im Stande zu sein, nach Beendigung des Schlafes ihre Bewegungen zu coordiniren. Ihre Hinterbeine werden zuerst betroffen und erholen sich am spätesten wieder. 23) Die Muskeln des Ohrs, Nackens und der Kinnlade verlieren ihre Function zuerst. 24) Die Rigidität tritt unmittelbar nach dem Aufhören der Respiration ein, jedoch in den hinteren Extremitäten auch schon früher. 25) Die Wirkungen des Chlorals zeigen sich 4 Minuten nach der Einspritzung. 26) Unmittelbar beim Beginn der Injection war die Respiration sehr beträchtlich gesteigert. 27) Die Injection verursacht in der Regel Entzündung, welche gewöhnlich mit Zertheilung, Abscess oder Munification endigt.

*Acute Vergiftung mit Chloralhydrat.* Noch aus dem Vorjahre stammt eine Mittheilung von Maschka (Wien. med. Wochenschr. 48. 1871) über einen tödlichen Fall von Intoxication mit Chloralhydrat. Einer an Herzklopfen, Kurzatmigkeit und Magenkrämpfen leidenden Frau hatte ein Wundarzt 4 Grm. Chloralhydrat gegeben, wonach sie in Gegenwart desselben einschlief und plötzlich verstarb. Die Section ergab Hirnhyperämie.

Auch aus diesem Jahre erhalten wir zu den Vergiftungen mit Chloralhydrat verschiedene kasuistische Beiträge, welche darthun, dass die Verabreichung des Mittels grosse Sorgfalt erfordert. Schon im vorjährigen Berichte p. 415 erwähnten wir nach Kapff zwei Todesfälle, welche von Jolly im Juliushospitale zu Würzburg bei Geisteskranken beobachtet wurden. Jolly (Bayr. ärztl. Intelligenzbl. 13. 14) hat nun in extenso Mittheilungen über dieselben gemacht, woraus hervorgeht, dass der Tod nach der Abendgabe von 5 Grm. in Rothwein mit Syrupus Aurantii corticis erfolgte, nachdem dieselbe Dosis bei den nämlichen Personen wiederholt gegeben worden war. In dem einen Falle wollte der Patient, nachdem er gerade seinen Schlaftrunk zu sich genommen, in sein Schlafzimmer gehen und stürzte, als er über die Schwelle ging, todt nieder. In dem 2. Falle erfolgte der Tod nach kaum  $\frac{1}{4}$  Stunde, nachdem Pat. sich noch eine Zeit lang mit lallender Stimme unterhalten, dann plötzlich zurücksank und nach einigen röchelnden Athemzügen verschied. Beide Fälle betrafen Männer von 42 und 43 Jahren und von kräftigstem Körperbau, welche an ziemlich frischen Aufregungszuständen litten, die bei dem Einen mit übermässigem Genuisse von Wein im Zusammenhang standen. Beim ersten Kranken fand sich ein exquisites acutes Lungenödem bei Anämie des Gehirns und Anhäufung von Blut in den Unterleibsorganen, dunkle Färbung und spärliche Gerinnung des Blutes. Im 2. Falle war die gleiche Blutfärbung vorhanden, aber keine abnorme Blutvertheilung und auch das Lungenödem viel weniger stark entwickelt.

Jolly erwähnt dann noch verschiedene andere Beobachtungen aus deutschen Irrenanstalten, wo das Chloral Vergiftungs-

scheinungen bedingte Einen Fall mit nicht tödlichem Ausgange beobachtete Schroeter in Schweizerhof (Allg. Ztschr. für Psychiatrie. XXVII, H. 1 u. 2 p. 217) bei einer Geisteskranken, die sich bereits seit längerer Zeit in einem Exaltationszustand befand, und bei der Chloralhydrat in der Dosis bis zu 4,0 Grm. bereits wiederholt ohne Nachtheil gegeben worden war. Dieselbe bekam dann einmal Vormittags 5,0 Grm., worauf sich allmählig die Aufregung legte, nach einer Stunde tiefer Schlaf eintrat, aus dem die Kranke 6 Stunden nach Darreichung des Mittels erwachte. Unmittelbar nach dem Erwachen stand sie auf, taumelte aber sogleich wieder hin, ward blass und starr. Respiration und Puls nicht wahrnehmbar. Nachdem belebende Mittel angewandt waren, trat starkes Erbrechen ein, worauf Respiration und Puls wieder in Gang kamen, die Kranke sodann in einen ruhigen Schlaf verfiel, aus dem sie am folgenden Morgen zu ihrer gewohnten Unruhe erwachte.

Pelman (Irrenfreund XIII, 2) beobachtete drei Fälle chronischer Chloroformvergiftung, von denen der eine tödtlich endigte. Es betraf dieser Fall einen paralytischen Geisteskranken in vorgedrücktem Stadium, bei dem wegen fortwährender Unruhe und Schlaflosigkeit Chloral in steigender Dosis gegeben wurde, von 2,0 beginnend, bis zu 4,0, das Abends auf einmal gereicht wurde. Nachdem es in dieser Weise etwas über einen Monat fortgegeben worden war, stellte sich bei dem Kranken ein Zustand anhaltender Somnolenz ein, zu dem dann Kopfschmerzen und gastrische Erscheinungen hinzutraten, weiterhin (das Mittel war inzwischen ausgesetzt worden) ikterische Färbung der Haut, Retentio urinae, schliesslich weitverbreitete Petechien. Am 7. Tage, nachdem das Mittel wieder ausgesetzt war, erfolgte der Tod. Bei der Section fanden sich allgemeiner Ikterus, Ecchymosen in allen serösen Häuten und ausgedehnte hämorrhagische Pachymeningitis. — Von den zwei anderen tobsüchtigen Kranken wurde ebenfalls bei dem einen, nachdem er 30 Tage lang Chloral genommen hatte, anhaltende Somnolenz, Ecchymosirung der Haut und Harnverhaltung bemerkt, die Erscheinungen aber durch Aussetzen des Mittels gehoben; beim dritten kam es nach 13tägiger Anwendung des Mittels ebenfalls zur Harnverhaltung, die nach dem Aussetzen wieder verschwand.

Wie sehr kleine Dosen Chloralhydrat Vergiftungserscheinungen zu Stande bringen können, beweist ein Fall von Watson (Philadelphia med. Rep. Jan. 27. p. 78), der einer Dame wegen Gesichtsschmerz nach dem Ausziehen eines Zahnes zuerst Morgens 2 Dosen von 10 Gran, dann Nachmittags eine 10gränige Dosis und ein Morphinpulver ohne Erfolg gab, worauf er 20 Gran Chloralhydrat administrierte. Hiernach verbrachte sie eine gute Nacht und ebenso schafften ihr zwei Dosen von 10 Gran Chlorhydrat Morgens einige Ruhe; als sie aber Nachmittags wieder eine Dosis von 10 Gran erhielt, verfiel sie alsbald in einen Zustand von Coma und Collapsus, welche sich mit Taubwerden in

Fingerspitzen und Zehen einleitete, und erst durch mehr als zweistündige Anwendung von Belebungsversuchen beseitigt wurde. In den nächsten 48 Stunden kam es wiederholt zu hysterischen Erscheinungen, welche sonst nie dagewesen waren. Watson glaubt, dass die gefährliche Action kleiner Dosen in einzelnen Personen und selbst bei demselben Individuum mit der grösseren oder geringeren Alkalescenz des Blutes im Zusammenhange stehe, so dass bei Vorhandensein grösserer Mengen Alkali im Blut mehr Chloroform gebildet werde, was freilich sehr problematisch ist.

Ueber *chronische Vergiftungen mit Chloralhydrat* liegen sowohl aus dem Vorjahre als aus dem letztverflossenen mehrere Beobachtungen deutscher Irrenärzte vor. Die Reihe wird von Schüle (Zeitschr. für Psychiatrie XXVII, 8) eröffnet, welcher von dem längeren Gebrauche des Chloralhydrats Aehnliches, wie wir von Crichton Browne im vorigen Jahre berichteten, angiebt: „Der Chloral-Gebrauch setzt eine Geneigtheit zu fluxionären Hyperämien mit vermehrter und verstärkter Herzaction. Dieselben betreffen zuerst und vorwiegend den Kopf durch Erweiterung und stärkere Füllung der Gefässe und ein intensives, anfangs fleckiges, später mehr diffuses Erythem. In höheren Stadien ergreift das Erythem auch die abwärts gelegenen Rumpfteile, und wird ein allgemeines, wobei es mit Vorliebe dem Verlauf grösserer Nervenstämmen zu folgen scheint. Dieser Chloral-Rash bleibt latent, bis er von einem das Gefäss-System betreffenden Reiz ausgelöst wird, tritt aber dann mit einer dem Grade der vorhandenen Chloralisirung parallelen Intensität und Raschheit hervor. Zu dieser Auslösung reichte der Reiz der gewohnten Spirituosa, Wein und Bier, schon in den bescheidensten Mengen, einmal selbst der Reiz der mässig genossenen Mahlzeit aus.“

Diese Thatsache wird von Kirn (ibid. p. 317) unter Angabe von verschiedenen Beispielen bestätigt. So zeigten sich bei einem paralytischen Kranken, der allabendlich 2 Gramm Chloral als Hypnotikum erhielt, 10 Minuten nach eingenommenem Bier unter verstärkter Herzaction Roseola-Flecken auf Stirn, Nase, Wangen und Hals, welche alsbald zu fleckigem Erythem confluirten, verbunden mit Schwellung und gesteigertem Wärmegefühl der betreffenden Hautpartien, welche Erscheinungen sich etwa nach 1 Stunde verloren. Noch ausgeprägter waren dieselben bei einem an Manie leidenden jungen Mädchen, welches allabendlich 2—3 Grm. Chloral bekam, sobald sie Bier erhielt, wo das ganze Gesicht gedunsen wurde und hochgradige dunkle Rötung darbot. Bei einer anderen an Manie leidenden Patientin, die Abends 2 Grm. Chloral nahm, genügte schon  $\frac{1}{8}$  Liter Wein zur Erzeugung des Phänomens.

Schüle hat bei einigen seiner Kranken während des Congestionzustandes den Augenhintergrund untersucht und gleichzeitig beträchtliche Erweiterung der Netzhautgefässe und eine Rosafärbung der Pupille wahrgenommen, was auf Zunahme des Blutgehaltes in den Gefässen des Gehirns hindeutet. Von Schüle

und Kirn wird auch das Auftreten von Urticaria und von papulösen Exanthemen hervorgehoben. So trat bei einer Patientin Kirns, welche längere Zeit täglich je eine Chloral-Dose von 4 Gramm genommen, zuerst ein Chloral-Erythem im Gesicht, später ein papulöses Exanthem der Arme auf gerötheter Basis auf.

Wie das Gesicht, mit oder ohne gleichzeitigen Rash, nach länger fortgesetztem Chloral-Gebrauch ein leicht geschwelltes gedunsenes Aussehen annimmt, so können auch ausgedehntere Körpertheile, so bald sich der lähmende Einfluss des Chlorals auf grössere Ausbreitungs-Bezirke des Vasomotorius erstreckt, in ähnlicher Weise alterirt werden. Bei mehreren in Illenau beobachteten Kranken wurde nach lange fortgesetztem Gebrauch dieses Narcoticums ein geschwollenes, aufgetriebenes Aussehen fast des ganzen Körpers sichtbar, welches wohl als durch Stase bedingte wässrige Infiltration der Haut aufzufassen sein dürfte.

Kirn hat übrigens auch die von Balfour und Brady beobachtete Röthung, Schwellung und Secretionsvermehrung der Conjectiva nach längerem Chloralgebrauche auftreten gesehen und leitet dieselben von Lähmung des vasomotorischen Centrums durch das Mittel ab.

Schüle und Kirn sahen auch das Vorkommen von Respirationstörungen, die sich bis zu starker Dyspnoe steigern können, nach längeren Chloralgebrauch. Schüle beobachtete einen Kranken, bei dem sich nach längerem Chloral-Gebrauch neben anderen Erscheinungen nach Tisch regelmässig eine Engigkeit einstellte, welche das Treppensteigen ausserordentlich erschwerte, selbst das Sprechen hemmte, ohne dass hiefür eine Erkrankung der Brust-Organen verantwortlich gemacht werden konnte. Trotz aller Medication nahm die Kurzathmigkeit stets zu, bis endlich bei versuchsweisem Aussetzen des Chlorals die Engigkeit vollständig verschwand. Aehnlich, wenn auch nicht so lange dauernd, verlief die in manchen Fällen von Kirn beobachtete Chloral-Dyspnoe, die entweder zugleich mit dem Rash auftrat, verbunden mit dem Gefühl der Bangigkeit und Angst, oder ohne diese begleitenden Erscheinungen verlief. Kirn theilt auch aus fremder Praxis einen derartigen Fall mit, der die Beeinträchtigung der Respiration in auffallender Weise documentirt. Derselbe betrifft eine durch lange Leiden herunter gekommene Dame, welche neuerdings an Anfällen hochgradiger Engathmigkeit litt, die sich bis zur Asphyxie steigerte, zugleich war das Gesicht gedunsen, die Gesichtsmuskeln gelähmt, und bestanden alle Erscheinungen von Hirn-Oedem. Da alle bisher angewandte, an sich rationelle, Medication versagt hatte, schien die Kranke am Rande des Grabes. Da erfuhr der consultirte Arzt, dass als Hypnotikum seit einiger Zeit Chloralhydrat ungefähr 3 Gramm pro die in Anwendung gezogen worden seien, und mit der Entfernung dieses Mittels verschwanden in fast zauberhafter Weise alle diese in so hohem Grade beunruhigenden Erscheinungen, die cerebralen Störungen verloren sich, die Respiration kehrte alsbald vollkommen zur Norm zurück!



Ein Analogon zu der im vorjährigen Berichte erwähnten *Blutvergiftung* durch fortgesetzten Chloralgebrauch beschreibt Kirn sehr ausführlich. Dieselbe documentirte sich bei einer jungen, kräftigen, früher gesunden, an einer nicht complicirten Psychose (Puerperalmanie) leidenden Person am 9. Tage der Chloral-Behandlung zuerst durch das Auftreten eines allgemeinen Exanthems in Form rother in Gruppen stehender Flecken, welche bald zu diffuser Röthe confluirten. Am 20. Tage stieg Temperatur und Puls rasch zu einem Status febrilis an. — Temperatur 39,2 C. Puls 120, am folgenden Tage Temperatur 41,0° Puls 128, drei Tage später Temperatur sogar 41,5°, wogegen grosse und fortgesetzte Dosen Chinin, innerlich und subcutan gereicht, keinen wesentlichen, Bäder nur vorübergehenden Erfolg boten. Hierzu kamen ödematöse Schwellung des Gesichts, der Wangen, Augenlider, Ohren. Während der ganzen Krankheitsdauer konnte die Haut sich nicht zur Norm zurückbilden, vielmehr stellte dieselbe in mannichfach wechselnder Weise bald das Bild des impetiginösen, bald des nässenden, bald endlich des squamösen Eczems und der Ichthyosis dar, indem der Process der Abschuppung nicht nur wie bei akuten Exanthemen sich auf eine kurze Zeit beschränkte, vielmehr viele Wochen lang grosse Epidermoidal-Schuppen von allen Theilen des Körpers abgestossen wurden. Die tiefe Störung in der Ernährung der Haut dokumentirte sich noch in der späteren Krankheits-Periode durch einen bedeutenden Ausfall der Kopfhare und die allmähliche Elimination sämtlicher Nägel der oberen und unteren Extremitäten. Zu der Affection der Haut gesellten sich solche der Schleimhäute, zuerst des Darmkanals, welche trotz verschiedener Medicationen zu 6 Wochen andauernden dünnen Diarrhoen führte, sodann der Conjunctiva und der Bronchien. Von der 6. Woche der Erkrankung an bildete sich eine Reihe grosser Abscesse an beiden Armen über den Schultern und den Achselhöhlen, welche beträchtliche Eiter-Mengen secernirten. Während diese Erscheinungen abliefen, hatte über 8 Wochen lang ein continuirliches, bald remittirendes, bald über 40° C. exacerbi- rendes Fieber angedauert. In diesem Falle war das Chloralhydrat während 10 Wochen in abendlichen Dosen von 3—4, selbst 5 Grm. gegeben, einige Tage lang sogar die Gabe zweimal am Tage angewendet.

Zwei sehr interessante Arbeiten über Chloralidiosynkrasien verdanken wir von Gellhorn (Zeitschr. für Psychiatrie XXVIII, p. 642 und XXIX, p. 428), von denen die letzte den Exanthemen, die andere sonstigen Störungen gewidmet ist, beide durch reichhaltige Kasuistik sich auszeichnen. Als neue Aeusserungen der Chloralidiosynkrasien hebt Gellhorn in der ersten Arbeit hervor:

1) Gliederschmerzen und ähnliche Sensationen, körperliche Ermattung.

2) Im Bereiche der schon bekannten vasomotorischen Störungen: Frostgefühl, Lungenödem.

3) Gewisse Störungen in der Herzaction: Beschleunigung des Pulses.

4) Störungen der Verdauung bei gehäuften Dosen, Disposition zur Diarrhoe bei chronischem Gebrauch.

5) Abmagerung, Marasmus bei chronischem Gebrauch mittlerer oder grösserer Dosen (Chloralphysiognomie, Leberaffectionen).

6) Abstumpfung resp. Unterdrückung der psychischen Thätigkeitsäusserungen.

Gellhorn weist ferner darauf hin, dass das häufig von ihm beobachtete Zusammenvorkommen mehrerer aussergewöhnlichen Wirkungen des Chlorals bei einer Person die Abnahme einer idiosynkrasischen Wirkung zu erhärten im Stande ist, und warnt, wo eine dieser aussergewöhnlichen Wirkungen (vielleicht mit Ausnahme der Gliederschmerzen und allgemeiner leichter Ermattung bei gewissen Fällen z. B. frischer Manie) hervortritt, vor weiterem Fortgebrauch des Mittels.

Chloralexanthem hat von Gellhorn 6 mal beobachtet, und zwar je 2 mal Urticaria und Papelausschlag, und je 1 mal scarlatinösen und morbillösen Ausschlag mit nachfolgender Desquamation. Auch diese Ausschläge kommen meist (in 5 Fällen) mit anderen Nebenerscheinungen vor und schien zu ihrer Ausbildung weniger die Grösse der Einzelgabe, als ein längerer Zeitraum des Chloralconsums nothwendig zu sein. Die schwersten Formen stellten sich erst am 29. und 30. Tage der Chloralbehandlung ein. Unter den Krankengeschichten bietet ein besonderes Interesse der Fall einer Frau von 29 Jahren, welche nach dem Genusse von 2 täglichen Chloraldosen von 2,0 und 1,0 nebst 0,015 Morphinum pro die nach 9 Tagen den ersten Rash bekam, der sich bei fortgesetztem Chloralgebrauch einige Mal wiederholte, unter Steigerung des Pulses bis zu 124; nach 25 Tagen wurde eine dauernde Frequenz des Pulses (am 19. Tage noch 80) von 100 constatirt — am 29. Tage, nachdem die tägliche Chloral dosis um 1,0 erhöht worden, trat Exanthem mit Fiebererhebung bis zu 39,12 und 116 Pulsen ein. Nach Verschwinden desselben zeigte sich noch 2maliges Auftreten fleckiger Röthe bei Wiederaufnahme des Chlorals und nun fortgesetzte Pulsbeschleunigung von 100 bis 120, selbst 136 bei sehr geringer Spannung und zuweilen unregelmässigem Rhythmus — wochenlang anhaltend. Gleichzeitig entwickelte sich völlige Apathie der Kranken, so dass sie keine Fragen mehr beantwortete und gefüttert werden musste. Selbst als das Chloral bald darauf definitiv abgebrochen wurde, hielt sich der Puls noch wochenlang zwischen 92 bis 100 bei fortdauernd apathischem Zustande der Patientin.

Noch eine weitere Inconvenienz des längeren Gebrauchs von Chloralhydrat wird von Reimer in Sachsenberg (Allg. Zeitschr. für Psychiatrie 28. B. 1871) hervorgehoben. Derselbe fand bei einer Reihe von Kranken, die theils Chloral allein, theils die von Jastrowitz empfohlene Mischung von Chloral mit Morphinum erhalten hatten, eine ausserordentliche Neigung zur Entwicklung von

Decubitus, und zwar trat dieser meist dann auf, wenn nach einer einmaligen, etwas zu grossen Dosis des Mittels eine sehr tiefe Narkose erfolgt war, während welcher der Kranke anhaltend eine bestimmte Lage beibehielt. Es bildeten sich dann zunächst umschriebene Röthungen und Schwellungen theils am Gesäss, theils an den Trochanteren, den Knien, Knöcheln, Fingerspitzen, theils auch im Gesicht und an den Ohren aus, denen in einzelnen Fällen Blasenbildung folgte, während es mehrmals sogar zu tiefer gehenden Abscedirungen kam. Bei einer Kranken endlich, die längere Zeit hindurch gleichzeitig subcutane Morphinjectionen und Chloral in der Dosis von 3,0—4,0 erhalten hatte, kam es zu so ausgedehntem Decubitus über den Trochanteren und dem Kreuzbein, dass unter zunehmendem Marasmus der Tod erfolgte.

*Antagonismus von Strychnin und Chloral.* In Frankreich scheint die Entdeckung von Oré (Compt. rend. LXXIV, 24—26. LXXV, 1 u. 4) Aufsehen zu erregen, dass die von Liebreich angestellten Thierversuche, denen zufolge das Morphin ein Antidot des Chloralhydrats sein soll, fehlerhaft angestellt sind, indem Liebreich seinen Kaninchen keineswegs absolut letale Dosen von beiden Giften, sondern solche verabreichte, welche dieselben wahrscheinlich ohne schlimmen Folgen überständen hätten. Nach Oré können Kaninchen von 2 Kgm. Gewicht selbst  $3\frac{1}{2}$  Grm. Chloralhydrat subcutan ohne tödlichen Effect ertragen; 4 Grm. sind für solche, 2 Grm. für Kaninchen von 1 Kgm. Schwere absolut tödlich. Sind durch letztere Dosen Erscheinungen eingetreten, so ist man nicht im Stande, durch subcutane Injection von  $1\frac{1}{2}$ —2 Mgm. Strychnin den Tod abzuwenden noch überhaupt die Erscheinungen zu modificiren, obschon die Resorption des Alkaloids, wie die Harnuntersuchung erweist, vor sich geht. Werden grössere Dosen Strychnin als Antidot verwandt, z. B. 4—5 Mgm., so lassen sich zwar Strychninerscheinungen nicht verkennen (spontaner oder durch Geräusch etc. hervorgerufener Tetanus, Muskelstarre), aber der Tod wird dadurch beschleunigt. Auch bei Einbringung des Strychnins in den Kreislauf, wo 1 Mgm. tödlich ist, tritt bei dieser Dose und etwas höheren Chloralvergiftung durch 4 Grm. Chloralhydrat ein, welche zum Tode führt; vergrössert man die Dosis, so erfolgt der Tod um so rascher und bei Anwendung von  $7\frac{1}{2}$  Mgm. Strychnin zeigen sich keine Chloralerscheinungen; vielmehr stirbt das Thier an Strychnintetanus.

Wenn Oré hiernach das Strychnin als das Antidot des Chloralhydrats nicht gelten lässt so hat er andererseits (Gaz. des Hôp. 103. 104) durch Experimente sich davon überzeugt, dass Chloralhydrat bei Strychninvergiftung und bei Tetanus überhaupt mit Nutzen zu verwenden ist. Diese Versuche sind in der Weise angestellt, dass Oré das Chloralhydrat bei Hunden in die Cruralvenen injicirte und das Strychnin entweder in derselben Weise oder subcutan applicirte und gerade in dieser Art der Darreichung des Chloralhydrats glaubt Oré besondere Chancen für den Erfolg des Antidots zu sehen, da die Wirkung des Chloralhydrats

viel rascher eintritt und länger anhält, ohne übrigens Gefahren darzubieten. Nach Einspritzung von Chloralhydratlösung in die Venen trat Schlaf bei 1 Grm. in 5 Minuten, bei  $1\frac{1}{2}$  Grm. in 2 Minuten und bei 2 Grm. sofort auf, und dauerte im ersten Falle bis zum nächsten Morgen, in den anderen 3—4 Tage. Vom Magen aus wirkte Chloralhydrat zu 2 Grm. in 20 resp. 10 Minuten hypnotisch und dauerte die Wirkung 2 resp.  $4\frac{1}{2}$  Stunden. Während ein Hund nach subcutaner Anwendung von 2 Grm. Strychnin in 5 Min. zu Grunde geht, wird nach derselben Dosis und nach Infusion von 3 Grm. Chloral der Trismus sofort beseitigt, doch erfolgt nach abwechselnden Zuckungen und Erschlaffungsständen der Tod in  $\frac{1}{2}$  Stunde oder selbst erst in 3 Stunden. Bei Infusion von 5 Mgm. Strychnin und  $2\frac{1}{2}$  Grm. Chloralhydrat in die Cruralvene beseitigt das Chloralhydrat die Krämpfe allmählig und erfolgt Wiederherstellung.

Uebrigens bieten, von der Einspritzung in die Venen abgesehen, die Resultate Oré's nichts besonders Neues. Schon im vorigen Jahre hat Th. Husemann (N. Jahrb. für Pharm. XXXV, 1) eine Arbeit über die Behandlung der Chloralvergiftung veröffentlicht, worin es wörtlich heisst: „Aus den Versuchen geht hervor, dass das Chloralhydrat allerdings zu den besseren Mitteln bei den Strychninvergiftungen gehört, dass es bedeutende Vorzüge vor dem Chloroform besitzt, indem es (beim Menschen wenigstens) besser applicirt werden kann, dass aber nichts destoweniger auch bei dieser Behandlung der Tod der Thiere erfolgen kann, und zwar nicht nur bei wiederholter Application kleiner Gaben, sondern auch nach grossen, jedoch nicht absolut letalen Dosen Chloralhydrat. In letzterem Falle tritt nach längerem Schlafe, anscheinend ohne dass das Thier erwacht, bisweilen plötzlich ein tetanischer Anfall ein, dem der Tod folgt, oder der Tod erfolgt im tetanischen Anfall ohne Krämpfe. Der von Rajewsky festgestellte Umstand, dass die grossen Dosen Chloralhydrat weniger günstig als kleine wirken, lässt schon erwarten, dass enorme schon an sich tödliche Gaben, noch von schlechterer Wirkung sein würden. Kaninchen, welche über 2,5 Grm. Chlorhydrat und 5 Mgm. Strychninnitrat erhielten, starben sämmtlich. Es geht schon hieraus hervor, dass ein Antagonismus des Strychnins und des Chloralhydrats in der Weise, dass, wenn toxische Gaben von beiden gegeben werden, diese ihre Wirkung aufheben, nicht existirt. Aber ich muss auch behaupten, dass, wenn man kleine, sozusagen medicinale Strychnindosen gibt, ein mit relativ geringen Mengen Chloralhydrat vergiftetes Thier dadurch nicht gerettet wird. Die Dosis von 2 Grm. Chloralhydrat wird von manchen Kaninchen spontan überstanden, ohne dass ein Antidot in Anwendung kommt.“

Uebrigens haben auch Rajewsky und F. Arnould (vergl. Ber. für 1870 p. 566) analoge Versuchsergebnisse erhalten, welche durch eine weiter unten zu referirende Arbeit von C. v. Schroff jun. eine neue Stütze erhalten.

## 8. Chloralharstoff.

Mit dem von Jacobsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CLVII, 2. 1872) zuerst dargestellten Chloralharstoff von der Formel  $C^2HCl^3O$ ,  $COH^4N^2$ , der sich in warmem Wasser leicht löst, und sich dadurch von einem zweiten Chloralharstoff,  $2(C^2HCl^3O)$ ,  $COH^4N^2$  unterscheidet, hat Langgaard (Lit. Vzhn. Nr. 17) unter Liebreich Versuche angestellt, wonach kleine Dosen (0,5—0,75 Grm. intern oder subcutan) ziemlich erhebliche Steigerung der Pulsfrequenz neben geringer Hypnose, mittlere Dosen (1—2 Grm.) spät eintretende, aber langdauernde Hypnose ohne Pulsbeschleunigung, sehr grosse Dosen (4 Grm.) Hypnose, Anästhesie und Herzlähmung bedingen. Langgaard erklärt diese Wirkungsdivergenzen so, dass die Steigerung der Pulsfrequenz eine Wirkung des Chloralharstoffs sei, welche hervortritt, weil bei der Spaltung im Blute — Chloralharstoff spaltet sich nämlich durch Alkalien in Chloroform und ameissensaures Alkali, Ammoniak und kohlen-saures Alkali — resultirende Chloroformmenge nicht genügt, um die „Aldehydwirkung“ des unzerlegten Chloralharstoffs zu neutralisieren. Bei mittleren Gaben entstehen grössere Chloroformmengen und so entsteht beim Ueberwiegen dieser keine Pulsbeschleunigung, wohl aber Hypnose. Bei sehr grossen Dosen tritt die Wirkung des Chlorals hervor. Dass das reine Hypothesen sind, versteht sich von selbst. Bei gleichzeitiger Anwendung von kohlen-saurem Natron und Chloralharstoff trat die Pulsbeschleunigung hier auch ein, während später die Erscheinungen der Chloralhydratvergiftung sich manifestirten und der Tod erfolgte, doch waren in diesem Falle beide Ventrikel und Vorhöfe mit Blut gefüllt, während bei der Section des ohne Anwendung von kohlen-saurem Natron vergifteten Kaninchen der linke Ventrikel contrahirt war. Bei einem auf diese Weise vergifteten Kaninchen, dem 3mal 0,5 Grm. und 1mal 1 Grm. Chloralharstoff injicirt war, fand sich kein Chloroform, wohl aber Chloralharstoff im Urin. Bei einem anderen Thiere soll sich Chloroform gefunden haben, indem bei Durchleitung eines Luftstroms durch den mit Aether ausgeschüttelten Blaseninhalt und Einleitung durch ein glühendes Porcellanrohr in eine mit Silberlösung gefüllte Vorlage sich Trübung und Niederschlag bildete; doch hatte das todte Thier eine ganze Nacht gelegen und war der Harn wohl alkalisch, weshalb auch hier möglicherweise Chloralharstoff vorhanden war. In dem 3. Falle — bei gleichzeitigem Gebrauche von Natron carbonicum — war im Harn weder Chloralharstoff noch Chloroform zu constatiren.

Von dem in Wasser unlöslichen Chloralharstoff wirkt 1 u. 2 Grm. in Wasser suspendirt von Magen aus nicht toxisch; in Natronlauge gelöst 1 Grm. beschleunigend auf die Pulsfrequenz und wenig hypnotisch, 2 Grm. hypnotisch und letal, doch ist auch hier die Hypnose nicht sehr tief, aber sehr lang.

## 9. Chloralsulphhydrat.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in flüssiges Chloral erhielt Byasson (Journ. d'Anat. et de Physiol. 3. p. 297) einen festen, weissen, sehr unangenehm riechenden und ähnlich wie Chloralhydrat schmeckenden Körper, der bei langsamer Verdunstung aus seiner Lösung in Aether, Chloroform, oder absolutem Alkohol in rhombischen Blättchen oder 4seitigen Prismen krystallisirt. Er ist wie Campher flüchtig und zersetzt sich in Contact mit Wasser allmählig in Schwefel, Schwefelwasserstoff, Chloralhydrat, Salzsäure und Zweifach Chlorkohlenstoff. Bei Einwirkung von Alkalien bildet sich Chloroform, Schwefelwasserstoff, Schwefelalkali, sowie ameisensaures Alkali und Chloralkali. Bei Einwirkung von Salpetersäure bildet sich Trichloressigsäure. Schwefelsäure hat in der Kälte keine Einwirkung darauf, beim Erwärmen entsteht Chloral neben Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel. In ätherischer Lösung bei Meerschweinchen zu 0,2—0,5 Grm. unter die Haut gebracht bringt es Sinken der Temperatur um 1° und ruhigen Schlaf ohne Anästhesie mit Muskeler schlaffung und etwas Beschleunigung der Herzschläge hervor. Byasson giebt dem Körper die Formel des Chloralhydrats, in welcher das Wasser durch Schwefelwasserstoff vertreten ist.

## 10. Oxalsäure.

Ein Fall von Vergiftungsversuch mit Oxalsäure kam in Liverpool vor (Pharm. Journ. Febr. 17. p. 675), bietet aber kein besonderes Interesse.

John Dougall (Glasgow med. Journ. May. p. 338) theilt die Vergiftungsgeschichte eines 3jähr. Knaben, der eine Lösung von etwa 1 Drachme Oxalsäure verschluckte und danach sofort erbrach, Schmerzen im Epigastrium, Blässe des Gesichts und Schwäche des Pulses bekam, mit. Schleunige Darreichung von Kalkwasser und Magnesia usta stellten ihn rasch her.

Zur Oxalsäurevergiftung gibt Tidy (Lanc. Juli 13. p. 71) einen durch die beobachteten Krankheitserscheinungen interessanten Fall. Zwei Matrosen erkrankten nach Einnehmen des in England üblichen Black Draught (Sennesblättermixtur) und zwar der eine unter Erbrechen dunkelbrauner Massen und nervösen Erscheinungen, welche von selbst verschwunden zu sein scheinen, während der Andere in einen comatösen Zustand verfiel, welcher schliesslich mit völliger Bewusstlosigkeit verbunden, in 5 Stunden zum Tode führte. Bei der Section wurde starke Blutüberfüllung des Gehirns gefunden und im Mageninhalte constatirte Tidy grosse Mengen von Oxalsäure, welche man nach den Krankheitserscheinungen und dem Leichenbefunde schwerlich als Ursache der Vergiftung hätte vermuthen können.

## 11. Cyanverbindungen.

*Künstliche Respiration bei Cyanwasserstoffvergiftung.* —

Amory (Pract. June p. 259) hat Studien über den Einfluss der künstlichen Athmung bei Cyanwasserstoffvergiftung angestellt und gefunden, dass erstere weder den Eintritt der Intoxication verhindert, noch die Elimination des Giftes wesentlich fördert, so dass er in ihr kein erfolversprechendes Verfahren bei der fraglichen Vergiftung erblickt. Dagegen verhinderte dieselbe das Auftreten von Convulsionen und Muskelkrämpfen, womit wohl im Zusammenhange steht, dass bei den Versuchsthiere die Todtenstarre erst mehrere Stunden nach dem Tode, also später als bei nicht-angewandter künstlicher Respiration eintrat. Muskeln und Nerven zeigten eine Abnahme der Erregbarkeit erst nach dem Stillstande des Herzens. Die bei Cyanwasserstoffvergiftung beobachtete Hyperämie der Lungen glaubt Amory entweder als eine Cadavererscheinung oder als Folge von Asphyxie betrachten zu müssen; ebenso hält er die von Tardieu hervorgehobenen Blutextravasate im Gehirn und Rückenmark, welche er bei seinen Versuchsthiere nicht fand, für Folge der Asphyxie. Amory's Versuche lehren, dass der Tod bei Blausäurevergiftung nicht einzig und allein als Erstickungstod zu betrachten ist, was übrigens nichts Neues ist, da ja die Versuche von Preyer längst dargethan haben, dass grössere Dosen Blausäure auf das Herz einen deletären Einfluss ausüben, so dass die Annahme von Amory, es sei die Blutvergiftung neben der Asphyxie das ursächliche Moment des Todes, nicht absolut nothwendig erscheint.

*Vergiftung durch Argentine.* Unter dem Namen Argentine ist ein sehr gefährliches Mittel zur Versilberung im Handel, welches zu folgender, von Georg Martius in München (Bayer. Intell. Bl. 11. Buchners Rep. H. 6. p. 135.) mitgetheilten Intoxication Veranlassung gab. Derselbe wurde Nachts zu einer 58jähr. Dame gerufen, welche er im Bette sitzend in grösster Aufregung mit geröthetem Gesichte, sehr schwer und kurz athmend, mit andauerndem trocknen krampfartigen Husten antraf. Dieselbe hatte am 2. Tage vorher Mittags mehrere Metallgegenstände mit Argentine versilbert und schon während der Arbeit Niesen und Hustenreiz, 1—2 Stunden später heftiges Kopfweh, Kratzen im Ralse, Jucken in der Nase mit reichlicher Schleimabsonderung bekommen; Abends wurde sie so unwohl, dass sie zu Bette gehen musste, Uebelkeit und Erbrechen, sowie allgemeiner Sch weiss traten ein. In der Nacht litt sie an fortwährenden Würgen, erbrach 12—15 mal; am Tage darauf persistirte Kopfweh, Uebelsein, Mattigkeit, Halsweh mit Hustenreiz, welche Erscheinungen Abends schlimmer wurden und zu einem stürmischen Erstickungsanfälle führten. Unter Behandlung mit Ammoniak und Morphin, Wasserdämpfen, ableitenden Mitteln u. s. w. gelang es, die Erstickungsgefahr zu beseitigen, doch blieben Unruhe, Mattigkeit und Abgeschlagenheit und krampfhafter Husten noch mehrere Tage zurück. Die Kranke



war sehr kurzsichtig, und hatte deshalb die Argentine ihren Geruchswerkzeuge stark genähert, als sie die Versilberung vornahm. Aber auch der kräftige Mann der Erkrankten, welcher nur wenige Minuten mit der Argentine sich beschäftigt hatte, verspürte danach sehr bald Nasenkatarrh, Hustenreiz, Kopfweg, Uebelkeit und grosse Abspannung, erbrach in der Nacht mehrmals und war drei Tage hindurch unwohl.

Argentine ist nach Untersuchung von A. Buchner eine Auflösung von Cyansilber in concentrirter Cyankaliumlösung, mit feiner Kreide gemengt, somit ein Gegenstand von grosser Gefährlichkeit, dessen Beseitigung aus dem allgemeinen Verkehr wünschenswerth wäre. Der Verkauf geht, wie die Signatur lehrt, — auf welcher übrigens, was in dem Aufsätze von Martius nicht bemerkt ist, die *Giftigkeit* angegeben ist — von einer Apotheke in Beelzendorf im Magdeburgischen aus.

*Cyansäure-Verbindungen.* Nach Rabuteau und Massul (Journ. de Pharm. et de Chim. A. 2. p. 301) ist cyansaures Natron völlig ungiftig, während cyansaures Kali nach Art der Kalisalze in grossen Dosen toxisch ist. 3 Grm. vom Magen aus bleiben wirkungslos, 1 Grm. in die Venen injicirt tödtet einen Hund. Im Urin tritt es als kohlensaures Natron oder Kali (nicht Ammoniak) auf.

## 12 Carbolsäure.

Ueber die *Wirkung und das chemische Verhalten des Phenol im Organismus* hat E. Salkowski in Heidelberg (Pflueger's Arch. für Physiol. V, p. 336) Studien gemacht, theils an Fröschen und Kaninchen, theils auch an Kranken. Die auf die Wirkung bezüglichen Versuchsergebnisse sind so mit denen früherer Forscher, namentlich mit dem Salkowski unbekannt gebliebenen, von Th. Husemann und Ummethun (vgl. Ber. für 1870 p. 575. 1871 p. 523) übereinstimmend, dass auf ein Referat über dieselben verzichtet werden muss. Auch Salkowski betrachtet die Krämpfe als centrale und leitet sie nach seinen Versuchen vom Rückenmark ab. Bei der erhöhten Respiration ist der Vagus offenbar betheiligt, doch auch die Medulla oblongata.

Unter Leyden in Königsberg hat Salkowski in ausgedehnter Masse die Carbolsäure bei Kranken in Anwendung gezogen. Sie bewährte sich, consequent angewendet, bei Lungengangrän, auch bei Prurigo, nicht aber bei Pocken. Einzelne Kranke bekamen danach Hustenreiz, Andere Appetitmangel, Magenschmerzen und Magenkatarrh, auch Diarrhoe. Die gastrischen Störungen resultirten namentlich bei Gebrauch anscheinend sehr reiner Englischer Carbolsäure, welche jedoch in Lösung nach einigen Tagen widrigen Geruch nach Phenylmercaptan zeigte. Eiweiss trat im Urin nur bei 2 Patienten (vorübergehend) auf.

Als das interessanteste Factum aus Salkowski's Arbeit heben wir hervor, dass ihm der Nachweis der Carbolsäure nach medicina-

len Dosen, welche nicht über 0,9 pro die betragen, in einem Falle aber selbst nach 0,3 pro die, stets gelang, und zwar an 22 Tagen nach innerlichem Gebrauche bei 5 Patienten, 4mal nach äusserlichem bei 3 Kranken. Eine Retention der Säure im Organismus findet nicht statt, vielmehr verschwindet die Carbolsäure schon am Tage nach dem Cassiren der Carbolsäureeinfuhr. Das von Salkowski angewandte Verfahren ist nicht im Stande, im normalen Urin Carbolsäure nachzuweisen. Es wird dabei der Urin mit Weinsäure stark angesäuert, über freiem Feuer ca. die Hälfte abdestillirt, das Destillat zweimal mit dem mehrfachen Vol. Aether geschüttelt, dieser abdestillirt, der Rückstand in einigen Cc. Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt, und damit die bekannte Ammoniak Chlorkalkreaction in der Weise angestellt, dass man zu der Flüssigkeit ca.  $\frac{1}{4}$  Ammoniak, dann einige Tropfen Chlorkalklösung zusetzt und gelinde, nicht bis zum Kochen, erwärmt, worauf bei Anwesenheit von Carbolsäure in nicht zu geringen Mengen eine intensive Blaufärbung entsteht. Die Reaction tritt noch sehr deutlich ein, wenn die Flüssigkeit  $\frac{1}{4000}$  Carbolsäure enthält, während die Eisenchloridreaction schon bei  $\frac{1}{2000}$  im Stiche lässt. Sehr verdünnte Lösungen färben sich durch das von Salkowski benutzte Reagens nur grün und — wie auch die stärkeren — durch Zusatz von Schwefelsäure rothgrün. Zuviel Chlorkalkzusatz hebt die Reaction auf.

Die Carbolsäure scheint im Urin an Alkali gebunden zu sein, da der Nachweis misslingt, wenn man den Urin nicht ansäuert, selbst wenn er an sich auch sauer reagirt.

Die dunkle Färbung, welche der Urin beim Carbolsäuregebrauch annimmt und welche von leicht olivengrüner bis zu dunkelbrauner wechselt, ist nach Salkowski nicht der Menge der Carbolsäure proportional, welche man im Urin trifft. In sehr dunkel gefärbten Urinen fand er stets nachweislich Carbolsäure, jedoch nicht entsprechend der Färbung und im Urin eines Kranken, der sich beim Carbolsäuregebrauch nicht färbte, war viel Carbolsäure vorhanden. Uebrigens kann ja auch, da die Färbung ohne Zweifel von einem entweder im Organismus oder bei Wundbehandlung vielleicht vor der Resorption gebildeten Oxydationsproduct der Carbolsäure herrührt, ein inniger Zusammenhang mit letzterer nicht vorliegen und eine *Sättigung* des Organismus mit Carbolsäure wird durch dunklen Urin in keiner Weise angedeutet.

Im Blute der Kaninchen fand Salkowski mittelst seiner Methode die Carbolsäure unter fünf Fällen drei Mal sicher, ein Mal zweifelhaft, ein Mal nicht. Die Vergiftung war in den drei Fällen zwei Mal subcutan, ein Mal durch die Schlundsonde bewirkt.

Das Blut scheint ausserdem als Oxydationsproduct Oxalsäure zu enthalten. Dieselbe wurde von Salkowski in drei Fällen 2mal in minimalen Mengen, aber evident, nachgewiesen, dagegen nicht im Blute von Kaninchen, welche keine Carbolsäure erhalten hatten.

Die im vorigen Berichte p. 376 erwähnte Ansicht von Hamburg, dass chemisch reine Carbolsäure nicht besonders giftig sei und die Erscheinungen des Carbolsäurevergiftung wesentlich durch beigemengte Producte, deren Siedepunkt unter  $+176^{\circ}$  liegt, bedingt sein, weist Th. Husemann (N. Jahrb. für Pharm. Juni und Juli) auf Grund von Versuchen zurück, welche nachwiesen, dass Calverts Carbohc acid Nro. 1, nach dem Verfahren von Church (Ber. für. 1871. p. 374) gereinigt, qualitativ und quantitativ genau so giftig wirkt wie die von Th. Husemann und Ummethun zu ihren Versuchen benutzte krystallisirte Carbolsäure. Hamburg erhielt die unrichtigen Resultate deshalb, weil er concentrirte Carbolsäure unter die Rückenhaul von Hunden einspritzte, wodurch Verätzung entsteht, welche die Aufnahme der Carbolsäure in das Blut verhindert. Uebrigens gibt es nach Th. Husemann unreine Carbolsäure-Sorten von verschiedener Giftigkeit im Handel; ältere Sorten sind entschieden weniger giftig als reine Carbolsäure, eine Sorte von de Haen in List war dagegen stärker toxisch und rief neben klonischen Krämpfen auch Tetanus hervor.

Auch E. Salkowski (a. a. O.) zeigte die Giftigkeit der chemisch reinen Carbolsäure, indem er Phenol prüfte, das durch Schmelzen von benzosulfosaurem Natron mit Kali und Rectification und durch Erhitzen von Salicylsäure mit Glaszucker erhalten war.

Auch Hoppe Seyler (Pflügers Arch. Bd. V, p. 470) hat Versuche über Carbolsäure angestellt, die theils im Zusammenhange mit einem weiter unten nach Mittheilung von R. Köhler ausführlich erwähnten Vergiftungsfallc stehen. Hoppe Seyler weist zunächst nach, dass die sogenannte normale Carbolsäure im Harn ein Kunstproduct sei, das durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Hippursäure oder Indican auf den der Destillation unterworfenen Harn stattfindet. In ähnlicher Weise destillirtes Blut, Gehirn und Leber gibt kein Phenol.

Hoppe bestätigt nach seinen Versuchen an Hunden auch das von Th. Husemann längst constatirte Factum, dass man Thiere durch Bestreichen von gewissen Hautstellen (Unterleib, innere oder äussere Seite der Schenkel, bisweilen auch innere Seite der Ohrappen) mit Carbolsäurelösung vergiften kann, wonach sich die Vergiftungssymptome in wenigen Minuten in der bekannten Weise einstellen. Bei dieser Manipulation imbibirt sich rasch die Säure und färbt die Haut weiss. Das Sinken der Temperatur erklärt Hoppe Seyler für 'ein secundäres Symptom, da es sich nicht im Anfange der Vergiftung zeigt. Der arterielle Blutdruck wird bei Eintritt des Zuckens ein wenig gesteigert, sinkt dann unter den früheren Stand, der venöse, wie das Anschwellen der Jugularis beweist, wird gesteigert. Der Tod der Hunde erfolgte in  $7\frac{1}{2}$  Stunden. Ref. muss sich erlauben, die Bezeichnung einer solchen Vergiftung als einer durch allmähliges Eindringen von Carbolsäure in das Blut als chronische zu qualificirenden als un-

zweckmässig zu bezeichnen, da bei interner Einverleibung die Symptome in keiner Weise rascher und intensiver erfolgen, wie dies die bisherige Literatur hinlänglich ausweist.

Chemische Untersuchungen verschiedener Organe der durch externe Carbolsäureapplication vergifteten Thiere ergaben in einem Falle die Anwesenheit im Blut und im Gehirn, nicht in Leber und Nieren, in einem zweiten auch in letzteren; im ersten Falle enthielt das Gehirn  $2\frac{1}{2}$  mal mehr als das Blut, im zweiten fast ebensoviel. Zur Erkenntniss der Carbolsäure bediente sich Hoppe-Seyler der Landolt'schen Reaction.

*Vergiftungsfälle*, bei denen die Carbolsäure eine Rolle spielt, sind im Laufe des Jahres 1872 wenige vorgekommen. Noch aus dem Jahre 1871 stammt die von R. Köhler (Württemb. med. Corr.-Bl. XLII, 6 und 7) begutachtete Vergiftung zweier 21jähr. Tischlergesellen, von denen der Eine zu Grunde ging, durch Einreibung einer Mischung von Carbolsäure, Brunnenwasser und etwas Alkohol, welche von einem Wundarzte verordnet war. Die dabei benutzte Carbolsäure war rein (krystallisirte Carbolsäure von Merck). Beide Männer, welche theils sich selbst, theils einander gegenseitig eingerieben hatten, hatten bei dieser Procedur zusammen 30 Grm. Carbolsäure verbraucht, doch liess sich nicht constatiren, ob der Eine mehr als der Andre erhalten hatte. Von den beiden Krätzkranken bekam der Eine etwa nach 5—7 Minuten langem Reiben einen rauschähnlichen Zustand, welchem zuerst Brennen am rechten Arm, dann Spannung im Kopfe und Schwindel vorausging. Dieser Rausch, in welchem der Kranke umhertaumelnd und mit starren Augen angetroffen wurde, auch ohne Bewusstsein des um ihn herum Vorgehenden war, scheint über  $\frac{1}{2}$  Stunde gedauert zu haben; es folgte dann eine unruhige Nacht, am folgenden Tage starkes Brennen der Haut und dumpfer Kopfschmerz und entzündliche Röthe und Schwellung der eingeriebenen Hautpartien, die erst nach 8 Tagen verschwunden war. Der Zweite, welcher nach dem von verschiedenen Zeugen gehörten Schreien starke Schmerzen bei der Einreibung gehabt haben muss, wurde in denselben rauschartigen Zustande angetroffen, wurde dann blass, schloss die Augen und stürzte hin, wonach unter zwei schnappenden Respirationen der Tod erfolgte. Bei der am folgenden Tage vorgenommenen Obduction fand sich bläuliche Färbung des Lippensaumes, der Ohrläppchen und der Nägel, hellrothe Färbung verschiedener Hautpartien, theils auf die ganze Dicke der Lederhaut, theils auf die oberste Schicht derselben sich erstreckend, dunkles, flüssiges Blut in den Gefässen der weichen Hirnhaut und in den Blutleitern am Schädelgrunde, Röthung der Schleimhaut der Respirationswege und schaumiger Schleim in den Bronchien, starke Hyperämie der hinteren Partien der Lungen, viel dunkles flüssiges Blut in beiden Herzventrikeln, den Hohlvenen und den Milzgefässen, Hyperämie der rechten Niere und starkrothe Farbe der Muskeln. Ein besonderer Geruch konnte in den inneren Organen nicht constatirt werden. Das Blut der

Hohlader zeigte mit Bromwasser geringe Spuren von Carbolsäure, welche nach Aussage des Gerichtsarztes entschieden nicht von Verunreinigung von der Haut aus bei der Section abzuleiten sind.

Bei der betreffenden Vergiftung wirkte der Umstand, dass die Einreibung in der Nähe des Ofens erfolgte, auf die Resorption der Carbolsäure fördernd; auch hatte der daran zu Grunde Gegangene eine sehr zarte Haut und rothe Haare; Hautabschürfungen fanden sich nicht bei denselben. Dass diese nicht zum Zustandekommen der Vergiftung mit Carbolsäure von der äussern Haut aus nöthig sei, hat bekanntlich Th. Husemann experimentell an Thieren dargethan und R. Köhler's Versuche (wie auch die obenerwähnten von Hoppe-Seyler) bestätigen dessen Angaben, dass nicht etwa die inhalirte Carbolsäure, sondern die durch Haut in Dampfform dringende die Ursache der Intoxication sei, vollständig. Köhler fand, dass man Kaninchen den Dampf von  $1\frac{1}{2}$  Unzen mit Wasser versetzter Carbolsäure, ohne sie zu afficiren, zuführen könne, ebenso dass dieselben mehrere Stunden in kühlen und lauen Bädern, denen 1 Unze in Glycerin gelöster Carbolsäure zugesetzt ist, aushalten können, ohne zu erkranken, dass aber die Einreibung gleicher Theile Fett und Carbolsäure bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$  Drachme der letzteren toxisch, von  $\frac{1}{2}$  Unze in  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde tödlich wirkte.

Der betreffende Wundarzt, welcher die Einreibung verordnet hatte und wegen Tödtung durch Fahrlässigkeit zu einer Freiheitsstrafe verurtheilt wurde, scheint die Vorschrift von Zimmermann gegen Krätze, welcher 30 Grm. *Natrum carbolicum* auf 200 Grm. Wasser verordnet, vor Augen gehabt und das *Natron carbolicum* mit *Acidum carbolicum* verwechselt zu haben. Die sonstigen Verordnungen, von Carbolsäure gegen Krätze z. B. von Monti enthalten viel diluirtere Lösungen oder Salben (1:100 und mehr), nicht aber 1:8, wie der Wundarzt verordnet hatte! Auch lassen sie nicht, wie die Gebrauchsanweisung gebot, 1 Unzen Carbolsäure auf 1mal zur Einreibung anwenden, sondern viel weniger. Uebrigens besitzen wir gegen Krätze in *Perubalsam* und *Styrax* so ausgezeichnete Mittel, dass die Aerzte von der gefährlichen Carbolsäure ohne Gefahr Abstand nehmen können.

Der erste Fall von *Vergiftung durch Carbolsäuredämpfe* wird aus England von Unthank (*Brit. med. Journ.* Nov. 23. p. 579) berichtet und betrifft einen Farmer, der sich mehrere (3) Stunden in Ställen aufgehalten und dort den Dämpfen concentrirter Carbolsäure ausgesetzt hatte. Beim Nachhausegehen bekam er Schwindel, Stupor und Convulsionen. Der Arzt fand ihn in Coma und Krämpfen mit Trismus, wobei er sich die Zunge mit den Zähnen verletzt hatte, stertorös athmend, mit lividem Gesichte und Halse, kalten Extremitäten und kaum fühlbarem Pulse, doch gingen diese Erscheinungen nach Anwendung eines warmen Bades rasch vorüber. Schwindel, Schmerzen im Nacken und Gesichte, Geschmack nach Carbolsäure im Munde und Schlunde persistirten noch einige

Stunden und längere Zeit hielt gastrische Reizung an. Der Fall scheint zu beweisen:

1) dass zwar die Inhalation von Carbolsäure zu Vergiftung führen kann, aber nur bei längerer Einwirkung und selbst dann nur zu mässiger Intoxication und

2) dass Convulsionen bei dieser Art Intoxication beim Menschen vorkommen können. Indessen wird zu den Räucherungen in Englischen Viehställen meist nicht Carbolsäure allein, sondern in Verbindung mit *schwefliger Säure* benutzt, was hier vielleicht auch der Fall gewesen ist.

Zwei Fälle von interner Vergiftung referiren wir nach R. W. Harley (Med. Press. and Circ. Febr. 14. p. 137) und Mosler (Arch. für klin. Med. X, p. 113). In dem ersten tödlich verlaufenen, hatte ein 65jähriger Mann Morgens in der Dämmerung statt eines Esslöffels einer ihn bestimmten Mixtur einer solchen von roher Carbolsäure verschluckt, wurde danach sofort unbesinnlich, kühl, cyanotisch, athmete stertorös und starb in 5½ Stunden; Medicamente konnten nicht beigebracht werden.

In dem günstig verlaufenen Falle von Mosler hatte ein Postbote 11,5 Grammen Carbolsäure mit der gleichen Quantität Spiritus saponatus gemischt als Schnaps getrunken, war danach bewusstlos niedergesunken und hatte angeblich auch Krämpfe gehabt. Mosler constatirte schwachen Puls, irregulären Herzschlag, verlangsamte stertoröse Respiration, intensiven Trismus und Kühle der Extremitäten. Trotz des Trismus gelang die Einführung der Jürgensen'schen Magenpumpe in denselben und liess den Inhalt des Magens ausfliessen und wandte, als das Bewusstsein danach nicht wiederkehrte, eine Venäsection an, wonach das Bewusstsein wiederkehrte und die übrigen Erscheinungen besser wurden. Das entleerte Blut roch deutlich nach Carbolsäure. Erbrechen und Gastritis traten nicht ein, dagegen Schmerzen im Munde und Rachen mit weisslicher Verfärbung der Mundschleimhaut und etwas Schmerzhaftigkeit in der Gegend des Magens bei Palpation. Der Urin war etwas dunkler als normal.

Auf dem amerikanischen Kriegsschiffe Pensacola kam ein durch seinen Verlauf ausgezeichneter Vergiftungsfall mit Carbolsäure vor. Er betrifft einen 23jähr., den Spirituosen sehr ergebenden Irländischen Wärter, der nach den Mittheilungen von W. E. Taylor (Philadelphia med. Times. May 1. p. 284) beim Dispensiren von Medicamenten, während der Apotheker den Rücken drehte, einen Schluck Tinctura Zingiberis annectiren wollte, aber statt dessen unreine Carbolsäure erwischte, wovon er etwa 1 Unze consumirt zu haben scheint. Der Apotheker, durch ein Geräusch hinter sich aufmerksam gemacht, sah ihn fallen, fing ihn auf und holte die Schiffsärzte, welche den Vergifteten vollkommen bewusstlos, mit erweiterten Pupille, nach Luft schnappend fanden. Der Tod erfolgte 5 Minuten nach dem Hinstürzen und soll die Respiration die Herzaction überdauert haben. Im Magen fand sich bei der Section etwa 1 Pinte weisslich gefärbte Flüssigkeit und feste

Stoffe, welche stark nach Carbolsäure rochen, und neben weiss aussehenden, verätzten Partien Hyperämie; die Schleimhaut war chocoladenfarben, stark gerunzelt, contrahirt, besonders an der Cardia und der grossen Curvatur. Die Kopfschwarte und Hirnhäute waren stark hyperämisch, das Gehirn selbst nicht abnorm blutreich.

*Oertliche Verletzungen durch Carbolsäure.* — Ponset (Bull. gén. de Thérap. Juill. 30. p. 68) theilt zwei Fälle mit, welche die Gefahren der äusseren Application von Carbolsäure erweisen, indem dieselbe zu Absterben von Gliedmassen durch Eintreten von trockenem Brande Veranlassung geben kann. In dem einen Falle hatte ein junges Mädchen sich einen Splitter unter den Nagel des Zeigefingers gestossen. Ohne ärztlichen Beirath war der Finger sofort in eine Lösung zerfliesslicher Carbolsäure (soll wohl heissen in flüssiger Carbolsäure) getaucht und war dann eine mit derselben Flüssigkeit getränkte Comresse darauf gelegt. Schon am folgenden Morgen war das Fingerglied grau und ohne Gefühl und nach 14 Tagen stiess sich die völlig mumificirte Partie, welche beide oberen Phalangen umfasste, ab. Der Umstand, dass während der Application der Säure die Kranke nur ein unbedeutendes Brennen verspürt hatte, gab dem behandelnden Chirurgen, Ollier, Veranlassung, zu versuchen, ob sich die Carbolsäure nicht zur Vermeidung von blutiger Amputation von Fingern und Zehen in passenden Fällen verwenden lasse. Er liess deshalb durch Viennois Versuche an Hühnern und Kaninchen anstellen, deren Extremitäten in flüssige Carbolsäure getaucht wurden. Bei dem Kaninchen gelang in der That die Mortification vollständig, aber bei den Hühnern traten die durch den internen Gebrauch von Carbolsäure resultirenden Vergiftungserscheinungen auf. Durch Anlegung einer Ligatur gelang es freilich auch bei letzteren den Eintritt von Vergiftungserscheinungen zu verhüten, aber ein beim Menschen gemachter Versuch der praktischen Anwendung misslang, indem bei einem mit Mal perforant der grossen Zehe behafteten Manne trotz mehrere Minuten langen Eintauchens in concentrirte Carbolsäurelösung, nur partielle Mortification erfolgte, an den meisten Stellen aber die dicke Epidermis der Wirkung einen zu grossen Widerstand darbot.

Ein zweiter Fall, wo Gangrän durch unvorsichtige Anwendung der Carbolsäure entstand, betrifft einen 23jährigen Mann, der nach Verletzung der ersten Phalanx des Zeigefingers mit einer Säge 10 Tage lang mit Charpie verbunden wurde, welche mit „Phenol Boboeuf“ (Natrium phenylicum?) imprägnirt war. Auch hier trat trockner Brand, jedoch nur auf das Nagelglied beschränkt, ein.

Äehnliche Erscheinungen hat schon Tillaux (Bull. gén. de Therap. Sept. 30. 1872) im Hôpital St. Louis beobachtet. Auch Brochin (Gaz. des Hôp. 122. 1872) sah 2mal am Finger und 1mal an einer Zehe Mumification nach Anwendung von Carbolsäure eintreten; in seinen Fällen handelte es sich um eine con-



centrirte Solution, welche jedoch einen grossen Bodensatz Carbolsäure enthielt, und somit wohl wie überall um „flüssige Carbolsäure“, nicht aber eigentlich um eine „Solution“ wie die Französischen Autoren angeben.

Von Interesse ist auch ein von Hughson (Philad. med. and surg. Rep. Dec. 7. p. 492) berichteter Fall von Läsion durch Carbolsäure an einem anderen Körpertheile. Ein an Gonorrhoe leidender junger Mann, welcher in Erfahrung gebracht hatte, dass Carbolsäure dagegen angewendet werde, verschaffte sich  $\frac{1}{2}$  Unze gesättigte Solution und versuchte davon 1 Drachme in die Urethra einzuspritzen. Dies schmerzte ihn jedoch so sehr, dass er die Spritze mit einem Ruck entfernte, wobei deren Inhalt zwischen Vorhaut und Eichel gerieth. Es stellte sich sofort beträchtliche Schwellung und Anästhesie an der betroffenen Stelle ein, welche unter demulcirender Behandlung verschwand. Auf der inneren Fläche der Vorhaut hatten sich Geschwüre gebildet und nur einer energischen Behandlung gelang es, Verwachsung mit der Eichel vorzubeugen und das Eintreten von Phimose zu verhüten.

*Nachweis von Carbolsäure.* — Als höchst empfindliches Reagens auf Carbolsäure empfiehlt Plugge (Zeitschr. f. analyt. Chem. 173) eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche Spuren von salpetriger Säure enthält. Carbolsäurehaltige Lösungen erzeugen damit beim Kochen eine intensiv rothe Färbung neben allmäliger Reduction von metallischem Quecksilber. Die Färbung ist bei einem Gehalt der Lösung von  $\frac{1}{60000}$  Carbolsäure noch sehr deutlich und selbst bei  $\frac{1}{200000}$  Carbolsäure noch wahrnehmbar, wenn das Reagens nur eine höchst geringe Menge von salpetriger Säure enthält. Zugleich tritt beim Kochen der Geruch der salicyligen Säure auf. Das bekannte Hoffmann'sche Tyrosin-Reagens (salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd) gibt mit Carbolsäure eine viel schwächere rothe Färbung von etwas anderer Nüance, und umgekehrt färbt sich Tyrosin, das mit dem oben genannten Reagens beim Kochen schön roth wird, mit Plugge's Reagens nur schwach röthlich und zuletzt gelb.

*Carbolsäure als Desinfectionsmittel.* — Eine ausführliche Studie von P. C. Plugge, welche „über den Werth der Carbolsäure als Desinfectionsmittel“ überschrieben ist und sich im Archiv für die gesammte Physiol. Bd. V. H. 11 u. 12 p. 588 findet, enthält wenige Froschversuche, aus denen der Verfasser schliesst, dass die Carbolsäure auf Frösche wie Strychnin wirke und Zuckungen hervorrufe, welche auch bei decapitirten Fröschen, nicht aber nach Durchschneidung der hinteren Wurzeln der Rückenmarksnerven eintreten. Die Giftigkeit der Carbolsäure für Infusorien ist bei grösseren Formen (Paramecium u. s. w.) weit ausgesprochener wie für Vibrionen, zu deren Tödtung mindestens 1% Carbolsäurelösung angewandt werden muss. Die Entwicklung von Schimmelpilzen wird nach Plugge ebenfalls durch Carbolsäure gehemmt, desgleichen die Fäulniss von Fleisch längere Zeit hintangehalten. Zusatz von 4% Carbolsäure zu Traubenzuckerlösung, welcher Hefe-

pilze zugefügt wurden, hebt die Gährung ganz auf; bei kleineren Quantitäten verläuft sie langsamer. Ferner hemmt Carbolsäure die Milchsäuregährung und die Wirkung des Speichelferments, diese letztere jedoch nur, wenn die Carbolsäure in erheblicher Menge längere Zeit auf den Speichel einwirkt, die Peptonbildung kann völlig dadurch aufgehoben werden und wird um so stärker gehemmt, je nachdem eine grössere Menge Carbolsäure zugesetzt wird.

Nach vergleichenden Versuchen mit anderen Desinfectionsmitteln stellt Plugge die Carbolsäure als Desinficiens oben an. Eisenvitriol vermochte im Verhältnisse von 1:75 die Monaden und Schimmelbildung an macerirenden Weissbrod nicht zu verzögern oder aufzuheben. Kaliumpermanganat wirkt nur deodorisirend, hemmt aber nicht Fäulniss und Schimmelbildung, selbst bei Zusatz von 1:33. Schwefelsäure steht als Antisepticum höher als Eisenvitriol, Chlorkalk und übermangansaures Kali, aber Carbolsäure leistet in Hinsicht auf Hemmung der Zersetzung in der Hälfte der zugesetzten Menge ebensoviel als Schwefelsäure in der doppelten Menge. Auch vor dem Chinin als Antisepticum zeichnet sich die Carbolsäure durch intensivere Wirkung aus.

Auch die Dämpfe der Carbolsäure sind nach Plugge von Werth als Desinficiens. Ein Brodaufguss, unter eine mehrere Liter fassende, nicht luftdicht schliessende Glasglocke, zugleich mit einem Uhrgläschen mit einigen Grm. Carbolsäure hingestellt, zeigte in 7 Wochen keine Veränderung, während in einem Controlversuche ohne Carbolsäure der Aufguss schon nach einigen Tagen von Monaden und Vibrionen wimmelte. Hiermit steht er freilich mit Anderen, z. B. von Ankum (Nieuw Tijdschr. voor Pharm. Jan. p. 1) in Widerspruch.

Ähnliche Arbeiten liegen auch von van Geuns (Nederl. med. Tijdsch. p. 111), Bill (Amer. Journ. of med. Sc. July p. 17) und Rosenbach (Lit.-Verzchn. Nro. 18) vor, doch verbietet der Raum ein näheres Eingehen auf dieselben.

*Carbolsaures Natron.* — Noch aus dem Vorjahre stammt ein von Rendu (Journ. Pharm. Chim. XIV, p. 456) beobachteter Fall, wo ein 32jähriger Arbeiter den zur Desinfection der Pariser öffentlichen Pissoirs bestimmten Inhalt einer Flasche leerte, der aus einer starken Lösung von *carbolsaurem Natron* bestand, austrank und danach sofort Nausea und kalte Schweisse bekam, und bewusstlos wurde. Unter den im Hospital constatirten Symptomen ist Pupillenverengung und Anästhesie in Schlund, Mund, Nase und Blase bemerkenswerth, die Reflexaction war völlig erloschen, die Respiration frequent und stertorös, der Puls ebenfalls beschleunigt. Durch den Katheter wurde, da der Kranke den ganzen Tag über keinen Urin liess, Harn von klarer Beschaffenheit und gelber, bei auffallendem Lichte violetter Farbe und starkem Geruch nach Carbolsäure, entleert, auf dem Oeltröpfchen schwammen. Das durch einen Aderlass entleerte Blut war dunkel, hatte eine eigenthümliche braune Farbe und roch stark nach Carbol-

säure. Der Tod erfolgte unter Zunahme der Asphyxie in 9 Stunden. Bei der Section fand sich 36 St. nach dem Tode der Leichnam gut erhalten und nach Carbolsäure riechend; Mund und Schlund waren nicht sehr verändert, nur etwas trocken, die Speiseröhre geröthet und geschwollen, in der Mitte blutig unterlaufen, nicht ulcerirt, die Schleimhaut gesund, im Magen Verdickung der Schleimhaut, welche nirgends gelöst war, an der grossen Curvatur mehrere schwarze Aetzschorfe, zwischen denen geröthete und an zwei circumscribten Stellen extravasirte Stellen sich fanden, Hyperämie der Nieren und Hämorrhagien unter der Kapsel, hämorrhagische Infarkte in der Rindensubstanz, Verfettung der Nierenepithelien, endlich Hyperämie der Leber bei Integrität der übrigen Organe. Im Urin wurde die Carbolsäure von Patronillard (ibid. p. 559) durch Schütteln mit Aether isolirt und durch die Reactionen mit Eisenchlorid, Chlorkalk mit Ammoniak, Salpetersäure (Pikrinsäurebildung) nachgewiesen. Mit Thierkohle liess sich dieselbe den Urin nicht entziehen. Der Urin enthielt auch Eiweiss. Der Mageninhalt reagirte sauer. Durch Destillation desselben im Oelbade bis zu vollkommener Trockne wurde eine farblose, wässrige Flüssigkeit erhalten, welche mit Chlorkalk und Ammoniak Blaufärbung gab. Der Rückstand wurde mit Aether und die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge behandelt und aus dem gebildeten carbolsauren Kali das Phenol freigemacht, auf welche Weise es gelang, auch dieses durch die Salpetersäure Reaction zu constatiren.

### 13. Petroleum.

Zu einigen Versuchen von C. v. Schroff jun. mit Petroleum (Med. Jahrb. H. 4. p. 420) gab ein von Dr. Steininger beobachteter Fall von Vergiftung einer 45jährigen Frau mit einem Seidel käuflichen Petroleums, bei welchem angeblich auf dem entleerten Harn derselben eine fingerbreite Schichte Petroleum (50 C-C.) schwammen. Es handelte sich in diesem übrigens günstig endenden Falle (die Erscheinungen bestanden ausser flüssiger Stuhlentleerung bloss in Druck in der Magengegend, etwas vermehrtem Durst, Petroleumgeruch der Hautausdünstung, aber nicht des Athems, Katarrh der Nierenkelche und der Blase) nur darum, ob dieses Petroleum bloss mechanisch von der Kranken selbst zum Behufe der Täuschung dem Urin beigemischt worden, oder in der That eine Ausscheidung von Petroleum in Tropfenform durch den Harn möglich sei. Die Versuchsergebnisse ergaben nach 15 und 25 Grm. Petroleum bei Kaninchen zwar Geruch des Urins nach Petroleum, der auch am 2. Tage noch bestand, aber keine Absonderung von Tropfen.

## b. Gifte und Arzneimittel des Pflanzenreichs.

## 1. Fungi.

*Pilzvergiftung.* — Stevenson (Guys Hosp. Rep. XVII, p. 223) theilt den Sectionsbefund bei einem an Vergiftung mit Pilzen — die Art ist nicht angegeben — in 54 Stunden an Brechdurchfall und Collapsus zu Grunde gegangenen Knaben mit, aus welchem das Vorhandensein von *Fettleber*, auf welches früher schon von Th. Husemann hingewiesen wurde, hervorzuheben ist. Ein jüngeres Kind, welches weniger von dem Pilzgerichte genossen, kam mit dem Leben davon.

Wutscher (Wien. med. Presse 17) beschreibt mehrere Fälle von Vergiftung mit *Fliegenschwämmen*. In der ersten erkrankte ein 60jähr. Mann und eine 40jährige Frau nach dem Genusse angeblicher Kaiserlinge (korželji), die ihnen von einer früheren alten Dienerin des Hauses, welche gern Hausfrau geworden wäre, wahrscheinlich aus Rache verkauft war. Die Schwämme wurden abgebrüht, ausgedrückt, gekocht, eingebrannt und angesäuert. Bei der Frau entwickelte sich nach  $\frac{1}{2}$  Stunde „Zittern des Magens“, Schwäche in den Gliedern, Uebelkeit und heftiges Erbrechen, welches die Schwämme wieder herausbeförderte, dann traten *Zuckungen* im ganzen Körper, hauptsächlich in den Armen auf, so dass die Kranke nicht im Stande war, etwas in den Händen zu halten, obschon sie sich sonst ganz leicht fühlte, ferner Neigung zu Strecken und Rückwärtsbeugen, dabei Trübesehen und Flimmern vor den Augen. Viel schlimmer erkrankte der Mann, bei welchem die Symptome erst später eintraten und bei dem es nicht zu spontanem Erbrechen kam, hier waren die Erscheinungen gleichartig, doch trat damit auch grosse Aufregung und Trübung des Sensoriums ein, und erst nach Anwendung von 3 Grm. Brechweinstein besserte sich der Zustand.

Eine andere Vergiftung durch angebliche Kaiserlinge, welche „in saurem Rahm gedünstet“ genossen waren, betrafen einen 70jähr. und einen 50jähr. Mann. Hier entwickelten sich die heftigsten Aufregungserscheinungen in Schreien, Fluchen und Zerbrechen der Bettstelle mit übermenschlicher Kraft sich äussernd, so dass 4 Menschen nöthig waren, um den Vergifteten Brechweinstein beizubringen. Auch hier bestanden Zuckungen und tonische Krämpfe des Nackens, bei dem Aelteren auch Kinnbackenkrampf, und hielten allmählig abnehmend 14 Stunden an.

## 2. Gramineae

*Lolium temulentum* L. — Nach Mittheilung von O. Becker (Arch. d. Pharm. Febr. 199) erregte der Genuss von Haferbrod bei mehreren Personen etwa 3 Stunden später heftiges Zittern an allen Gliedern, starken allgemeinen Schweiss. Eingenommensein

des Kopfes und starken Schwindel. Der zum Brode verwendete Hafer enthielt  $\frac{1}{6}$  Taumellolch, und zwar der Varietät von *Lolium temulentum* angehörige, welche Alexander Braun als *Lolium macrochaeton* bezeichnet hat.

### 3. Aroideae.

*Arum odorum* Lin. — Ein von Forssman (Finska läk. sällsk. handl. Bd. 14. S. 34) berichteten Fall von Vergiftung eines Kindes durch das Kauen eines Blattstiels von *Arum odorum* scheint dieser Pflanze, die man bisher als scharfes Gift zu betrachten gewohnt war, eine Stellung unter den scharf narkotischen Giften zuzuweisen. Unmittelbar nachher schrie das Kind, einige Minuten darauf war Zunge und Mundhöhle geschwollen und stark geröthet. Während des eingetretenen ruhigen und 5 Stunden dauernden Schlafes bildeten sich kleine rothe Flecken über den ganzen Körper, der Puls war langsam und das Gesicht stark geröthet. Beim Erwachen war das Kind schläfrig und bald darauf trat wieder tiefer und anhaltender Schlaf ein. Am nächsten Tage war es wieder hergestellt.

*Arum venenatum*. — Wir entnehmen der österreichischen pharmaceutischen Zeitschrift Nro. 25 p. 570 die folgenden Mittheilungen über das bisher in Europa unbekannt gebliebene guyanische Pflanzengift Maschi, welche von dem bekannten in diesem Jahre verstorbenen Reisenden H. F. Appun herrühren: Die Serekongs (ein an Seelenzahl bereits bedeutend geschwächter Indianerstamm des britischen Guyana, welcher das Quellengebiet des Massaruni bewohnt) sind die Fabrikanten des furchtbaren indianischen Giftes Maschi, das aus der Wurzelknolle von *Arum venenatum* W. bereitet wird und ein arsenikähnliches Aussehen hat. Die Knolle wird an der Sonne getrocknet, dann zu einem feinen Pulver gestampft und dieses in einem Federkiele aufbewahrt. Die Knolle ist so giftig, dass man sie zu berühren sich scheuen muss, da schon dadurch ein heftiges Brennen und schlimmer Hautausschlag entsteht. Je nach der eingegebenen Dosis kann der Vergiftete entweder noch Monate lang, allmählig abgehend, fortleben und stirbt dann eines qualvollen Todes, aber er kann auch schon innerhalb einer Stunde unter furchtbarem Brennen in den Eingeweiden und heftigen Krämpfen den Geist aufgeben. Der Vergiftete streut das Pulver seinem Opfer, das er während des Schlafes beschleicht, auf die Lippen oder unter die Nase, damit es von diesem beim Erwachen verschluckt oder eingeathmet werde, oder er giebt es ihm bei einem Trinkfeste, indem er dasselbe mit dem Getränken dergestalt vermischt, dass er die damit gefüllte Calabasse so hält, dass der Daumen in dasselbe taucht, wodurch das unter dem Daumennagel verborgene Gift in dem Getränke vergeht, worauf er letzteres dem arglosen Opfer darreicht.

## 4. Orchideae.

*Vanilla aromatica.* — Vergiftungen mit *Vanille-Eis* sind neuerdings von Maurer in Erlangen (Deutsches Arch. f. klin. Med. IX, 3) unter den bekannten Symptomen des der Cholera ähnlichen Magen- und Darmkatarrhs mit Ausgang in Genesung beobachtet. Die Ursache der Vanille-Eisvergiftung ist jedoch auch durch die Erlanger Fälle in keiner Weise aufgeklärt.

## 5. Melanthaceae.

*Veratrum Alkaloides.* — Von C. v. Schroff jun. (Med. Jahrb. H. 4) liegen Versuche über die Wirkung des reinen *Sabadillins* vor, als welches ein von Merck unter dem Namen Jervin geliefertes Präparat erkannt wurde. Hiernach unterscheidet sich dieses Alkaloid von Veratrin nur quantitativ, indem es erst zu 0,1 Grm. kleine Kaninchen in 24 Stunden tödtet. Die Erscheinungen während des Lebens: Unruhe, Zittern, fibrilläre Zuckungen, zunehmende Schwäche und fortwährender Kampf gegen dieselbe, die wenn auch vorübergehenden heftigen Convulsionen, die im Beginne wenn auch unbedeutend gesteigerte Reflexerregbarkeit, die deutlich herabgesetzte Respiration und Herzthätigkeit entsprechen dem Bilde einer protrahirten Veratrinvergiftung.

*Veratrum Lobelianum Bernh.* — Nach Versuchen von C. v. Schroff jun. (Med. Jahrb. H. 7. p. 420) sind die Wurzeln dieser im Riesengebirge und in den Sudeten fast ausschliesslich vorkommenden Species schwächer als diejenigen von *Veratrum album*. 0,4 Grm. des alkoholischen Extracts von *Rhizoma Veratri Lobeliani* tödten ein Kaninchen nicht, sondern bewirken ausser häufigen Kaubewegungen nur mehrstündige Herabsetzung der Respirations- und Pulsfrequenz. Das Extract der Nebenwurzeln wirkt stärker als das des Rhizoms; ersteres bedingt frühzeitiger Reflexlähmung als letzteres.

Zur Casuistik der Vergiftung mit *Veratrum album* bringt E. Peugnet aus New York (Med. Record. May 1. p. 421) einen interessanten Beitrag. Eine nervöse junge Frau nahm aus Versehen  $\frac{1}{2}$  Unze einer homöopathischen Muttertinctur von *Veratrum album*, entsprechend  $\frac{1}{2}$  Drachme Pulvis Veratri und nach Peugnet's Analyse nicht ganz 1 Grm. ( $\frac{7}{8}$ ) der activen Principien. Unmittelbar nach dem Genusse der Tinctur fühlte sie sich sehr ruhig und erst nach  $3\frac{1}{2}$  Stunde verspürte sie die ersten Erscheinungen in Gestalt von Taubsein in Händen und Füßen, das sich über den ganzen Körper verbreitete; dann traten beim Versuche aufzustehen zwei unmittelbar auf einander folgende Ohnmachtsanfälle und kurze Zeit nachher heftiges Erbrechen auf. Peugnet fand die Kranke pulslos bei sehr schwachem und unregelmässigem Herzschlage, 72 Respirationen, starren Bulbi, erweiterter Pupille, fast ausser Stande zu sehen, in Schweiß gebadet, mit vollkommener Anästhesie der Haut, hellkarminrothen Lippen, schwacher hei-

serer Stimme wie bei Cholera, bei klarem Verstande, fortwährend würgend und grün gefärbten Schleim erbrechend; später trat zu den Erscheinungen noch Purgiren mit Tenesmus hinzu. Nach Anwendung von Brandy im Clystier und später innerlich, sowie von äusseren Hautreizen hob sich der Puls in einigen Stunden und trat das Sehvermögen wieder ein, doch persistirte die Anästhesie noch längere Zeit, die Stühle wurden blutig, Schmerzen in der Regio iliaca sinistra traten von Zeit zu Zeit auf, dazu Speichelfluss und aphthöse Ulceration im Munde, endlich ein fieberhafter gastrischer Zustand. Noch am 2. Tage nach der Vergiftung war das Gefühl in den Extremitäten nicht wiedergekehrt, hier traten die Menses vorzeitig ein. Schon nach völliger Wiederherstellung, so dass sie vor der Thür sitzen und ausreiten konnte, stellten sich wiederum blutige Diarrhoe mit Tenesmus und Nausea ein, die vielleicht im Zusammenhange mit der Vergiftung stehen, doch waren in dem nämlichen Hause mehrere Fälle exquisiter Dysenterie. Die Anästhesie, welche abwechselnd an verschiedenen Körperstellen sich zeigte, hielt fast einen Monat an, sie erstreckte sich besonders auf die Dorsalfläche des Vorderarms und das Bereich der Cru-ralnerven. Bestehende Insomnie wurde mit Chloralhydrat beseitigt.

Peugnet glaubt dieser Beobachtung zufolge das Rhizoma Veratri albi für viel energischer auf den Darm wirkend ansehen zu müssen als das in America so viel gebräuchliche Rhizoma Veratri viridis. Eine von ihm und Spangenberg angestellte Analyse und Studien mit den dabei erhaltenen Präparaten an Thieren und an sich selbst führte ihn zu der Annahme, dass in Veratrum album ein besonderes Harz existiere, das diese Wirksamkeit auf den Darm, die sich bis zur Erzeugung von Gastroenteritis steigern kann, besitzt. Beide Drogen enthalten nach Peugnet die von Charles Bullock nachgewiesenen und von Horace Wood (vergl. Bericht für 1870 p. 582) physiologisch geprüften Alkaloide *Veratroidin* und *Viridin*, daneben auch das Simon'sche *Jervin*. Bezüglich der Wirkung des Veratroidins bestätigt Peugnet die Angaben von Wood, dessen Resultate mit Viridin Peugnet nicht zugibt. Dasselbe soll vielmehr wenig Wirkung auf die Respiration und die Eigenwärme und fast gar keinen Einfluss auf den Puls haben, dagegen tonische Convulsionen bedingen, den Tractus afficirt es nicht sonderlich. Jervin soll wie Viridin wirken. Peugnet hat fünf Proben von Rhizoma Veratri albi aus Europa analysirt, in keiner einzigen aber den Gehalt an Alkaloiden gleich gefunden.

## 6. Coniferae.

*Terpenthin*. — Wir stellen hierher eine von John Dongall (Glasgow med. Journ. May. p. 388) berichtete Intoxication eines 2½jährig. Mädchens durch 1 Esslöffel einer unter dem Namen *Adams Patent Composition* zum Poliren von Möbeln verkauften Mischung von Ammoniak, Terpenthin und Leinöl. Dieselbe verlief



unter den Erscheinungen von Depression, jedoch ohne Verlust des Bewusstseins, in einigen Stunden günstig, der Urin roch nach Veilchen. Dougall gab rationeller Weise Brechwurzpulver und Essig, doch scheint dies den Verlauf der Intoxikation nicht abgekürzt zu haben.

*Oleum Cedri albi.* — Das weisse Cederöl, das Oel von *Cupressus thyoides* — nicht zu verwechseln mit dem auch Cederöl genannten und gleichfalls toxischen Oele von *Juniperus Virginiana* — scheint sehr giftig zu sein. Nach einer Mittheilung von Bailey (Philad. med. and surg. Report. June 27. p. 75) bedingten 16 Tropfen bei einem 15jährigen Mädchen unmittelbar nach dem Genusse klonische Krämpfe, Trismus, später epilepsieähnliche Zuckungen, welche mehrere Stunden anhielten. Nach der Erholung blieb noch Monate lang Reizbarkeit des Magens und Husten zurück.

*Juniperus Sabina.* — Tidy (Lancet. Juli 13) hatte den Mageninhalt einer unter tetanischen Krämpfen zu Grunde gegangenen Gravida zu untersuchen und fand darin keine Spur von Strychnin, dagegen die Reste von Frondes Sabinae, welche offenbar im Zusammenhange mit dem Tode standen.

## 7. Urticeae.

*Genuss von Haschisch im Orient.* — Ueber diesen Gegenstand hat der bekannte Reisende Heinrich Freiherr von Maltzan interessante Mittheilungen in seinen Sittenbildern aus Tunis und Algerien p. 140 gemacht, denen wir Einiges entnehmen wollen.

Nach M. gibt es eigentliche Opiumraucher weder in der Türkei noch in den früher diesem Reiche angehörigen Nordafrikanischen Provinzen, vielmehr sind die Angaben über solche sämmtlich auf den Haschisch zu beziehen. Haschisch, wörtlich Kraut oder Gras, wird in dreifacher Form genossen, entweder durch Rauchen der getrockneten Blätter, *Haschisch* oder *Kif*, welcher letztere Ausdruck den durch das Rauchen hergebrachten Rausch bezeichnet) oder durch Schlürfen einer durch Pressung bereiteten Essenz (*Afiun*, nicht zu verwechseln mit der ähnlich klingenden Bezeichnung für Opium = Afion) oder durch das Essen von Kuchen, welche mit dieser Essenz getränkt sind (*Madschun*). Das Afiun ist am verderblichsten und wird wenig genossen, das Madschun scheint am gelindesten zu wirken. Das Rauchen ist am beliebtesten. Die Liebhaber des narkotischen Krautes sammeln sich in Kaffeebuden und Kneipen, füllen die kleine Pfeife und verdanken dem einige Stunden fortgesetzten Rauchen jenen halb blödsinnigen, halb träumerischen, halb verzückten Zustand, welcher das Ideal der orientalischen Berauschtigkeit bildet. Unter dem Einflusse dieses Zustandes verhält sich der Mensch, was seine körperlichen Bewegungen anbetrifft, vollkommen passiv. Gewöhnlich sitzt er als eine regungslose Masse im dunkelsten Winkel eines

dunkeln Locales, stiert dort gerade vor sich hin und rührt keinen Muskel. In seinem Aeusseren ist gar keine Veränderung vor sich gegangen, ausser vielleicht die, dass er noch stiller geworden als er es vorher schon war. Aber in seinem Innern hat sich das Wichtigste ereignet. Er ist direct in die schönste Traumwelt eingegangen. Er ist auf einmal der Besitzer unendlicher Reichtümer geworden. Die schönsten Slavinnen, die unvergleichlichsten Huris des Paradieses mit Gazellenaugen, Rosenwangen, Lilienhals und Kirschenlippen gehören ihm. Er vernimmt die süsseste Musik, den holdesten Gesang. Er saugt den Duft der üppigsten Wohlgerüche ein. Er sitzt nicht mehr auf der elenden, hölzernen Bank im sog. Kaffeehause, nein er ruht auf einen weichgepolsterten wollüstigen Divan, unter einem goldgestickten Baldachin; Alles funkelt um ihn von Diamanten, Rubinen und Smaragden u. s. w. u. s. w. M. hebt weiter hervor, dass keineswegs überall eine Verwirklichung dieses orientalischen Ideals der Berausung durch den Haschisch stattfinde, und dass der Araber zum Haschisch meist durch Kummer getrieben werde.

Villard hat in seiner Schrift (Lit. Vrzch. N. 20) nach eigenen Erfahrungen bei einer Reise in Aegypten und nach fremden Erfahrungen über acute und chronische Haschischvergiftungen den Nachweis geliefert, dass sowohl der einmalige excessive Genuss zu acuter Intoxication als der länger fortgesetzte zu chronischer Veranlassung giebt. Bei beiden ist die Hirnfunction gestört. Die acute Form kann sich als vollkommen ausgebildete Katalepsie, als Nar-kose und als furibundes Delirium zeigen, welches letztere bei den Arabern in Cairo zu den häufigsten gehört. Die chronische Vergiftung führt zu depressiven Zuständen, in einzelnen Fällen mit Excitation abwechselnd. In dem von Mehemed-Aly-Bey geleiteten Asyl Moristan in Altkairo fand Villard 160 Geisteskranke, wovon der vierte Theil schwachsinnig oder blödsinnig war. Diese letzteren waren insgesamt Haschischraucher, welcher Umstand zu einer Vorstellung von Mehemed-Aly-Bey an das Aegyptische Gouvernement führte, in Folge deren der Anbau des Hanfes in Aegypten verboten ist.

#### 8. Euphorbiaceae.

*Crotonöl.* — Mayet und Hallé (Ann. d'hyg. Jan. 1871) veröffentlichten einen Fall von Vergiftung mit Crotonöl, wo dasselbe in Erdbeeren gegossen war, deren Stiel und Kelch entfernt war. Nach dem Genusse erkrankten mehrere Personen gleichzeitig. Das Oel wurde mit Aether extrahirt und die in jeder Erdbeere enthaltene Quantität bestimmt. Nach Versuchen der Pariser Gesellschaft für gerichtliche Medicin, eignet sich Aether als Extractions-mittel besser als Schwefelkohlenstoff.

## 9. Scrophulareneae.

*Digitalis purpurea* und *Digitalin*. — Bezüglich der physiologischen Wirkung des deutschen Digitalins liegen in diesem Jahre drei Arbeiten vor. Die eine von R. Böhm (Pflügers Archiv), die zweite von Ackermann (Archiv für klin. Med. XI. H. 9. p. 125), die dritte von T. Lauder Brunton und Meyer (Journ. of Anat. ord. Physiol. VII. p. 135). Die Resultate dieser Arbeiten sind selbst in wesentlichen Punkten so wenig übereinstimmend, dass wir damit die Untersuchungen keineswegs als abgeschlossen erachten können. So leugnet z. B. Böhm eine Einwirkung auf die Arterien, während sowohl von Brunton und Meyer als von Ackermann die Contraction der Arterien als eine wesentliche Action des Digitalins bezeichnet wird. Bezüglich der sonstigen Details sind wir genöthigt auf die Originalabhandlungen selbst zu verweisen.

In Frankreich beschäftigt das krystallisirte Digitalin die Aufmerksamkeit. Bekanntlich hat vor einigen Jahren Nativelle diesen Stoff aus alkoholischer Lösung schön krystallisirt erhalten. Auch Homolle ist es geglückt, durch Reinigen des officinellen Digitalins mit Benzin und Chloroform und Lösen in Alkohol mikroskopische Krystalle reinen Digitalins zu bekommen und liefert derselbe in einem mit seinem Sohne gemeinschaftlich verfassten grösseren Aufsätze (Union médicale 80, 83, 89, 100, 113, 121, 132, 134) eine ausführliche Beschreibung der Eigenschaften des von ihm dargestellten Stoffes, so wie eine Schilderung der Vergiftung mit *Digitalis* und *Digitalin*. Indem wir die Einzelheiten der physikalisch-chemischen Verhältnisse dem pharmaceutischen Theile dieses Berichtes überwiesen, heben wir nur hervor, dass das Homolle'sche krystallisirte Digitalin sich im reinen Zustande nicht im Wasser, dagegen gut in Alkohol löst, das es fast ebenso intensiv bitter wie Strychnin ist und mit Salzsäure eine schöne smaragdgrüne Färbung annimmt, die nach Homolle die am meisten charakteristische Reaction des Digitalins darstellt. Die glykosidische Natur des reinen Stoffes wird von Homolle in Abrede gestellt.

Nach Homolle ist das krystallinische Digitalin der einzige als Herzgift wirksame Stoff in den Fingerhutblättern. Der Umstand, dass wässrige Aufgüsse der letzteren ebenfalls auf das Herz wirken, während das krystallinische Digitalin sich nicht in Wasser löst, wird von ihm dadurch erklärt, dass ein anderer im Fingerhut vorhandener Stoff, dem aber jede toxische Wirksamkeit abgeht, dem Digitalin das Vermögen in Wasser aufgelöst zu werden ertheile. Homolle erklärt das Digitalin von Merck, welches bekanntlich im Wasser sich löst, für ein Gemenge von krystallisirtem Digitalin und anderen Digitalisstoffen. Von diesem Präparate lösen sich nur 35% in Alkohol und durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Chloroform verringert sich nach Homolle's Versuchen die Wirksamkeit des Merck'schen Digitalins,

welche übrigens an sich der des in Frankreich officinellen, mit Chloroform gereinigten nachsteht, sehr bedeutend.

Neben dem Digitalin findet sich nach Homolle in den Digitalisblättern nur noch eine toxische Substanz, die *Digitalinsäure*. Dieselbe rief zu 45 Cgm. Morgens nüchtern genommen zuerst Uebelkeit, Druck in der Magengegend und Kopfschmerz, dann in 3 Stunden Erbrechen, welches sich alle  $\frac{1}{4}$  St. wiederholte, und zu grosser Prostration führte, hervor. Der Urin wurde dabei sehr sparsam gelassen und sedimentirte, der Stuhlgang träge, stets mit Brennen verbunden. Diese Symptome dauerten auch noch am folgenden Tage fort und verbanden sich mit Trübung des Sehvermögens und Sinken der Pulsfrequenz, die am 4. Tage 48 in der Minute betrug. Magenschmerzen und Husten mit Auswurf hielten nach der Vergiftung noch fast 10 Tage an.

Wie sich die Wirkung des Homolle'schen krystallisirten Digitalins quantitativ zu derjenigen des Digitalins von Nativelle verhält, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Qualitativ wirken beide gleich. Nach Baignet (Bull. de l'Acad. de méd. 2. 65) scheint Homolle's krystallisirtes Digitalin minder rein als das von Nativelle, weil es erstens weniger rasch die von Homolle selbst als charakteristisch erkannte Reaction mit Salzsäure giebt. Nach Versuchen von Guyot und E. Homolle (Union méd. 134) im Hôpital Lariboisière wirkt Homolles Digitaline cristallisée ziemlich genau so stark wie das mit Chloroform gereinigte Digitalin von Homolle, so dass seine Wirkung auf das Herz und den Blutdruck nach 1—2 Mgm. pro die bei subcutaner Application in Lösung (1:1000) auftritt. Vulpian (Bull. de l'Acad. 2. p. 72) fand bei Versuchen an Fröschen das Homolle'sche nicht krystallisirte Digitalin subcutan in alkoholischer Lösung injicirt ebenso stark wirkend wie das Nativelle'sche, was er aus der leichtern — durch die Verunreinigung — bedingten Löslichkeit des erstern erklärt. Auch Gubler (Bull. de l'Acad. 2. p. 256) kam bei seinen Thiersversuchen zu demselben Resultate. Dagegen will Marrotte (ibid. 2. 12) an Kranken die Wirkung des Digitalins von Nativelle viel stärker als die des amorphen Digitalins von Homolle gefunden haben, indem nach ersterem schon nach 3 Mgm. pro die Uebelkeit, Erbrechen, Durchfall und Schwindel eintraten, welche 2—3 Tage anhielten und selbst mit Aussetzen des Mittels nicht gleich aufhörten, während  $\frac{1}{4}$ —2 Mgm. pro die gut ertragen werden und 1 Mgm. pro die die richtige wirksame Gabe ist.

Dieselbe Tagesgabe von 1—2 Mgm. giebt auch Widal (Union méd. 173) nach Versuchen an Kranken für das Nativelle'sche Digitalin an, während er nach 3—4 Mgm. pro die Mydriasis und Sehstörungen, Kopfweh und Schwindel, sowie Unregelmässigkeit des Pulses resultiren sah. Aber selbst  $7\frac{1}{2}$  Mgm. im Tage hatten keine erheblichen toxischen Folgen, nur trat Uebelsein zu den angeführten Erscheinungen hinzu. 4—6 Mgm. setzten bei Typhuskranken die Pulsfrequenz herab. Beim Digitaline cristallisée granulaire d'Homolle sah dagegen Widal (ibid. 126) erst nach 3—10

Mgm. Herabsetzen der Pulsfrequenz bei Typhuskranken und nach 15—30 Mgm. Herabsetzung der Temperatur. Offenbar müssen erst weitere Versuche abgewartet werden, ehe man sich entschliesst, nach der Forderung von Boudet (Bull. de l'Acad. 12) das Digitalin von Nativelle für officinell zu erklären, zumal da dasselbe erst in ganz geringer Menge im Handel ist. Boudet betont dabei namentlich die Inconstanz der in Frankreich äusserst beliebten *Granules de Digitaline*, von denen Marrotte bemerkt, dass sie oft in minimalen Gaben zu Vergiftung führen, während ihm andererseits vorkam, dass ein Knabe von 3—4 Jahren, welcher ein ganzes Fläschchen voll Digitalingranulés verzehrt hatte, dennoch durchaus nicht erkrankte.

Inwiefern aber die Angabe von Homolle, dass das krystallisirte Digitalin der einzige wirksame Bestandtheil der Fingerhutblätter sei, richtig ist, bleibt dahingestellt. Die von Nativelle neben demselben constatirten Stoffe, das in Wasser lösliche Digitalin Nativelles und ein Bitterstoff, stimmen nicht völlig überein mit den von Homolle gefundenen und als *la digitalide* und *le digitaline* bezeichneten. Roucher (Bull. de l'Acad. de méd. 24) scheint die Behauptung Homolle's, dass die in Wasser löslichen Digitalinsorten ihre Löslichkeit nur den beigemengten Nebensstoffen, welche das an sich in Wasser unlösliche Digitalin darin löslich machen, verdanken, nicht als ausreichende Erklärung dafür anzusehen, dass wässrige Aufgüsse oder Abkochungen der Fingerhutblätter so erhebliche Wirkung besitzen.

*Nachweis des Digitalins.* — Ueber die gerichtlich-chemische Nachweisung einer Digitalis-Vergiftung haben E. und G. Homolle neue Studien veröffentlicht (L'Union médicale, p. 295), welche Beachtung verdienen. Sie zeigen zunächst, welcher Uebertreibung Tardieu sich im Process Lapommerais schuldig machte, als er behauptete, der Chemiker sei durch chemische Reactionen allein nicht im Stande, die Gegenwart dieses Giftes zu constatiren, selbst wenn man ihm 50 Centigrammes des gewöhnlichen käuflichen Digitalins in die Hände gebe. In einem solchen Falle würde man das käufliche Product vor allen Dingen durch Auflösen in stärkstem Weingeist (95procentigen) und hernach in Chloroform in einen möglichst reinen Zustand überführen und erst dann zu weiteren Versuchen zum Zweck der Constatirung benutzen. Was diese betrifft, so bieten allerdings die äusseren Eigenschaften des Digitalins keine specifischen Merkmale dar, selbst dann nicht, wenn, was immer mit grossem Substanzverlust verbunden sein würde, es gelungen wäre, den Körper im krystallinischen Zustande zu erhalten. Dagegen verdient der bittere Geschmack Beachtung, insofern derselbe, wenn auch für sich allein ohne Bedeutung, in Verbindung mit den übrigen Kennzeichen Werth gewinnt und zur Feststellung nur eine höchst geringe Quantität der Substanz erfordert. Ferner ist die Nichtfällbarkeit des Digitalins durch die Chloride des Goldes und Platins ein zwar nur negatives, aber dennoch wichtiges Merkmal, da es von vornherein das Vorhandensein

beinahe aller Alkaloide ausschliesst. Unter den übrigen chemischen Reactionen stellen die Verfasser die smaragdgrüne Färbung, welche Digitalin mit conc. Salzsäure erzeugt, als die empfindlichste und am meisten charakteristische oben an. Sie haben sich überzeugt, dass keine andere natürlich vorkommende Substanz die gleiche Reaction giebt und dass weder Chlorophyll noch die färbende Materie der Galle, wie man wohl eingeworfen hat, zu einer Verwechslung Veranlassung geben können, wenn man das gleich näher zu beschreibende Isolirungsverfahren in Anwendung bringt.

Die Salzsäure-Probe führen die Verfasser in folgender Weise aus: Auf ein Partikelchen der zu prüfenden Substanz lassen sie in einem Porcellanschälchen 2 oder 3 Tropfen reiner concentrirter Salzsäure fallen und erhitzen dann gelinde. Die grüne Färbung zeigt sich sogleich, hält aber, wenn die Menge des Digitalins wenig beträchtlich war, nur etwa 24 Stunden an. Um sie zu erhalten, kann man die grüne Materie in einem Tropfen Chloroform lösen und dann eintrocknen, worauf sie als Firniss hinterbleibt, der sein Aussehen nicht mehr ändert.

Die durch Chlor, Brom und Jod mit Digitalin hervorgebrachten Reactionen sind zwar sehr charakteristisch, erfordern aber, um gut zu gelingen, schon eine etwas beträchtlichere Menge des Stoffs. — Man könnte nun einwenden, dass wenn man alle diese Reactionen nach einander ausführen wollte, man alle disponible Substanz dabei verlieren würde. Die Verf. rathen daher sich auf folgende Proben zu beschränken: 1) die intensive Bitterkeit des Products zu constatiren; 2) die Salzsäure-Reaction zu versuchen und 3) in dem Falle, dass man über eine genügende Menge Substanz verfügt, auch Schwefelsäure, Gerbsäure, Chlor und Brom als Reagentien in Betracht zu ziehen. Jedenfalls aber, meinen sie, sei Digitalin, das von fremden Stoffen befreit ist, mit Sicherheit auf chemischem Wege zu erkennen, indem die Salzsäure ein unfehlbares Reagens für dasselbe sei, und daneben noch eine Anzahl anderer charakteristischer Reactionen existirten.

Die Gegenwart von Extractivstoffen würde nun freilich diese Reactionen verdunkeln oder modificiren. Man muss alsdann das Gift so vollständig als möglich isoliren, was mit Hülfe von Chloroform ohne Schwierigkeit gelingt, wenn es sich etwa um die Untersuchung eines Syrups, einer Tinctur oder eines Extractes handelt. Schwieriger gestaltet sich die Sache, wenn das Gift in irgend einem Nahrungsstoff, in erbrochenen Materialien oder in den Eingeweiden des Vergifteten selbst aufgesucht werden muss. Liegt der Fall so, dass man keinen Grund hat, die Anwesenheit von Digitalin eher zu erwarten als die irgend eines anderen Pflanzengiftes, so empfehlen die Verfasser zunächst die *Halfte* des Untersuchungsmaterials nach der Methode von Stas zu prüfen, um dann, wenn diese die Abwesenheit von Alkaloiden dargethan hat, die andere Hälfte speciell auf Digitalin zu untersuchen. Ist dagegen bestimmter Verdacht auf Digitalisgift vorhanden, so ver-

führt man mit dem ganzen oder doch dem grössten Theile des Untersuchungsmaterials sogleich wie folgt:

Die erbrochenen oder im Magen angetroffenen Materien werden auf ein Filter gebracht. Das klare Filtrat wird mit etwas (etwa  $\frac{1}{20}$ ) Bleioxhydhydrat — erhalten durch Fällung von Bleisig mit Ammoniak und Auswaschen des Niederschlags — verrieben, mit seinem gleichen Volumen 95proc. Alkohols versetzt, auf's Neue filtrirt und nun bei niedriger Temperatur verdunstet. Sollten sich während des Verdunstens Flocken von fetter oder eiweissartiger Materie ausscheiden, so wird nochmals durch ein mit Wasser genässtes Filter filtrirt. Sobald die Flüssigkeit syrupsdick geworden ist, bringt man sie in ein Kölbchen und schüttelt sie 2—3mal nacheinander mit ihrem gleichem Volumen Chloroform aus, das allemal mit einer Pipette getrennt wird. Die vereinigten und filtrirten Chloroformauszüge werden nun in einem Porcellanschälchen, indem man nach und nach immer nur kleine Mengen davon eingiesst, der freiwilligen Verdunstung überlassen. So erreicht man es, den Rückstand auf einer kleinen Fläche zu concentriren, während derselbe bei einer Verdunstung in Masse eine ausgedehnte Schicht bilden würde, die sich nicht ohne Verlust sammeln liesse. Wenn man glaubt, dass der Verdunstungs-Rückstand noch fette Materien einschliesst, kann man ihn vorsichtig mit Benzin waschen, welches das Digitalin nicht merkbar angreift.

Die auf dem Filter gebliebenen festen Theile der erbrochenen Masse oder der zerschnittenen Eingeweide werden wie folgt behandelt: Man versetzt sie mit ihrem gleichen Gewicht 95procentigen Weingeists, schüttelt die Mischung tüchtig, giesst die Flüssigkeit nach einigen Stunden ab und zieht noch ein zweites und drittes Mal in gleicher Weise mit Alkohol aus. Die vereinigten und filtrirten Auszüge werden mit Bleioxhydhydrat geschüttelt, auf's Neue filtrirt und bei einer 40° Cels. nicht übersteigenden Temperatur verdunstet. Den honigdicken Rückstand wäscht man vorsichtig mit Benzin, löst ihn dann nochmals in 95procent. Weingeist, verdunstet die filtrirte Lösung, behandelt den syrupdicken Rückstand in der angegebenen Weise mit Chloroform, das dann wie oben verdunstet wird. Den Rückstand kann man vorsichtig mit sehr reinem Aether und mit wenig destillirtem Wasser waschen. Er wird dann, eben so wie der aus dem flüssigen Theile des Untersuchungsobjectes gewonnene, in der schon angeführten Weise auf Digitalin geprüft.

Zu beachten ist, dass die mit Alkohol ausgezogenen organischen Reste, sowie die bei den beschriebenen Operationen von Benzin, Aether und destillirtem Wasser aufgenommenen Materien bei Seite gestellt werden müssen, da sie immerhin noch kleine Mengen Digitalin enthalten können, welche durch neue Manipulationen erforderlichen Falls daraus abzuscheiden sind.

Die Verf. verwerfen die Thierkohle als Entfärbungsmittel der digitalinhaltigen Flüssigkeiten bei gerichtlichen Untersuchungen, weil dieselbe eine beträchtliche Menge des Giftes zurückhält.



Nach ihrer Meinung ist das beste Mittel zur Beseitigung der färbenden Materien das Bleioxydhydrat oder in einigen Fällen auch das essigsaure Bleioxyd, wenn man Sorge trägt, den Ueberschuss des Bleis durch Schwefelwasserstoff zu entfernen und die freige-wordene Säure durch Zinkoxyd zu binden. Tannin wenden sie zur Fällung des Digitalins nicht an, da dieselbe keine vollständige ist.

Eine genaue quantitative Bestimmung des Digitalins in gerichtlichen Fällen ist unausführbar, da stets ein Theil desselben in den fremden Materien stecken bleiben wird. Immerhin aber wird man bei sorgfältiger Arbeit einen beträchtlichen Theil des Giftes zu isoliren vermögen.

Im weiteren Verlaufe der Abhandlung (a. a. O. p. 562) besprechen die Verfasser das bekanntlich schon von verschiedenen Seiten (man vergl. dies. Jahresber. 1866 p. 469 und 1868 p. 523) als durchaus verwerflich nachgewiesene Verfahren Tardieu's, zur Nachweisung von Giften, insbesondere von Digitalin, physiologische Versuche an Thieren, mit den unmittelbar aus erbrochenen Massen oder Mageninhalt dargestellten weingeistigen Extracten anzustellen. Devergie, Aebi und Schwarzenbach, sowie Fagge und Stevenson haben schon vor Jahren constatirt, dass die aus Leichentheilen und anderen putriden Massen dargestellten weingeistigen Extracte bei Fröschen giftige, ja tödliche Wirkungen hervorbringen. Daneben ergaben aber die Versuche der letztgenannten Forscher, dass derartige Extracte bei höheren Thieren nicht oder nur wenig wirken und bezüglich ihrer Wirkung auf das Herz in deutlichem Gegensatz zu den Herzgiften stehen. Letzteres fanden die Verf. durch ihre Experimente an Fröschen in der Hauptsache bestätigt. Die Frösche starben nach vorangegangener progressiver Verlangsamung der Herzschläge und starker Depression der Muskelcontractilität; dagegen sahen sie ein Meerschweinchen nach Beibringung eines aus dem halbfaulen Labmagen eines Kalbes bereiteten weingeistigen Extractes rasch (nach 1 Stunde und 10 Minuten) sterben, ohne dass vorher Convulsionen eingetreten waren. Erst 10 Minuten vor dem Tode wurde die Respiration mühsam, krampfhaft und verlangsamt und die Herzschläge unmerklich.

Wesentlich anders verhält es sich dagegen nach Homolle mit dem physiologischen Nachweise nach Reindarstellung des Digitalins aus Leichentheilen, das, bei Fröschen hypodermatisch applicirt, im Stande ist, stets am Herzen die charakteristischen Erscheinungen der Herzgifte hervorzurufen. Man muss zur Beobachtung dieser Effecte das Herz blosslegen und beobachtet die Veränderungen, welche dann auftreten, indem man gleichzeitig einen anderen mit einer kleinen Menge Digitalin vergifteten Frosch als Controllthier benutzt. Tritt nun allmähliche Verlangsamung des Herzschlages ein, bietet das Herz die eigenthümliche blasse Farbe und unregelmässige Contraction, büsst es seine Reizbarkeit eher als die willkührlichen Muskeln ein, steht es endlich in der Weise

still, dass der Ventrikel fest contrahirt erscheint und die Vorhöfe von Blut ausgedehnt sind: so unterliegt die Anwesenheit eines Herzgiftes keinem Zweifel, aber nur die chemischen Reactionen können beweisen, dass dieses Herzgift Digitalin ist.

#### 10 Solaneae.

*Vergiftung durch Atropin und Atropin enthaltende Substanzen.* — Vergiftungen durch äusserlichen Gebrauch von Belladonnapräparaten sind nicht häufig, weshalb wir sie in erster Linie erwähnen. In der *Révue méd. de Toulouse* werden von Giscaro (*Pharm. Journ.* Jan. 570) zwei derartige Fälle mitgetheilt. In dem einen soll die Application eines 2 Frcs. grossen Stücks Belladonnapflaster, auf die Schläfen gegen Neuralgie verwendet, nach 8 Stunden Belladonnavergiftung bedingt haben, die 2 Stunden anhielt. In drei anderen war Belladonnasalbe bei einer Uterinaffection verwendet, hier traten die Symptome schon in 1 Stunde ein, cessirten aber nach Entfernung der Salbe.

J. G. Wilson (*Glasgow med. Journ.* Febr. p. 198) sah zwei Fälle, wo mehrtägige Einreibung von Belladonnaliniment gegen Anschwellung der Brüste im Wochenbett das Erscheinen eines scarlatinösen Ausschlages, der sich über die ganze Körperoberfläche verbreitete und 3 Tage anhielt, dann ohne Abschuppung der Haut verschwand, hervorrief. Dem Auftreten des Ausschlages gingen keine Fiebersymptome vorher, dagegen verbanden sich damit leichte Belladonnavergiftungserscheinungen, namentlich Pulsbeschleunigung, Temperaturerhöhung, Röthung im Halse und Pupillenerweiterung, welche auch nach Schwinden des Ausschlages einige Zeit fort dauerte.

Viel intensivere Vergiftungserscheinungen besonders cerebraler Natur, Gedankenverwirrung und Gesichtstäuschungen, wozu später Röthung der Fauces und ein scharlachähnliches Exanthem auf der ganzen Körperoberfläche kam, sah Harrison (*Brit. med. Journ.* May 18. p. 252) bei einer Dame durch ein grosses auf den Rücken gelegtes Belladonnapflaster entstehen. Das Pflaster war einige Tage zuvor, weil es starke Irritation verursacht hatte, entfernt und waren bei dieser Gelegenheit Excoriationen entstanden, wodurch natürlich die Resorption des Atropins erleichtert wurde. Harrison sah übrigens auch bei einer Wöchnerin, der er eine Einreibung von Olivenöl mit Belladonnaextract zur Vertreibung der Milch verordnet hatte, leichte Vergiftungserscheinungen und Ausschlag.

Prunac (*Gaz. des Hôp.* 7. 11) beschreibt einen Fall von Vergiftung durch die Application von Atropin im Collyrium bei einem Manne, welcher an einer typischen Neuralgie des oberen Astes des Trigemini, die mit Entzündung des Auges einherging, und durch Chinin geheilt wurde, litt. Das Collyrium enthielt 1 Dgm. Atropinum sulfuricum in 20 Grm. Wasser und wurde mehrere Tage alle 4 Stunden applicirt. Die Erscheinungen, in leicht-

ter Delirien, beschleunigter Pulsfrequenz, Trockenheit im Halse u. s. w. bestehend, schwanden bald nach Aussetzen des Augewassers.

Aus den zahlreichen Mittheilungen über interne Belladonna- und Atropin-Vergiftungen heben wir dann einen eigenthümlichen Fall von Intoxication mit Belladonnaextract hervor, der, aus älterer Zeit (1839) herrührend; von G. Martino (Annali univers. di med. Juli p. 56) in einem längeren Aufsätze über Vergiftungen veröffentlicht ist. Der Fall betraf sechs Angehörige eines Kräutersammlers in Pizzone, einem Neapolitanischen Orte, welcher für den Apotheker nicht allein Tollkirschenblätter zu liefern, sondern auch Belladonnaextract anzufertigen hatte. Das zur Aufbewahrung des letzteren gebrauchte Kochgefäß wurde von der Köchin ungereinigt zur Bereitung eines Vitsbohnengerichtes benutzt, dessen Genuss bei der ganzen Familie, den Kräutersammler mitinbegriffen, die charakteristischen Erscheinungen der Belladonnavergiftung in verschiedenen Graden zu Wege brachte. Die Erkrankten genasen unter symptomatischer Behandlung.

Einen Fall von Belladonnavergiftung berichtet C. W. Parsons (Boston med. and surg. Journ. June 13). Ein 4jähriger Knabe nahm innerhalb  $1\frac{3}{4}$  Stunden 6 Grm. Extractum Belladonnae anstatt des für ihn verordneten Lobeliaextracts, wonach sich Stupor, Röthung des Gesichtes, der Stirn und eines Theiles der Kopfhaut, Illusionen, Visionen, Verwirtreden einstellte, zitternder Gang und die sonstigen Erscheinungen der Belladonnavergiftung entwickelten; die Genesung erfolgte unter Anwendung von Zinksulfat und Wachhalten des Kranken.

Stevenson (Guys. Hosp. Rep. XVII, 223) beschreibt eine Atropinvergiftung bei einem 6jährigen Kinde, dem ein Augentropfwasser aus Versehen innerlich gegeben war, wodurch es  $\frac{9}{16}$  Gran Atropinsulfat erhalten hatte. Nach Subcutaninjection von  $\frac{1}{9}$  Gran Morphinum sulfuricum trat Ruhe und Schlaf ein, doch waren nach dem Erwachen die Erscheinungen keinesweges geschwunden, vielmehr war noch eine Zeitlang das Vermögen zu articuliren behindert.

Eine *absichtliche Vergiftung durch Atropin* scheint in Manchester vorgekommen zu sein, und zwar durch eine Wärterin im Workhouse Hospital an dem als ältester medicinischer Beamter fungirenden Andreas Harris. Das Gift wurde in Milch verabreicht, welche von 2 Wärterinnen versucht wurde, die daran einen bitteren Geschmack constatirten und darnach Schmerzen im Halse und Pupillenerweiterung bekamen. Bei Harris trat bald Coma auf, das trotz eingeleiteter künstlicher Respiration, Faradisation u. s. w. in 7—8 Stunden zum Tode führte. Der Sectionsbefund ergab Hirncongestion. F. Crace Calvert fand im Mageninhalte des Verstorbenen und im Herzblute desselben, ebenso in dem Reste der vergifteten Milch und in dem Erbrochenen einer der probirenden Wärterinnen Atropin (Pharm. Journ. Jan. 20. p. 596. Jan. 27. p. 617. Febr. 3. p. 636). Das von ihm ange-

wandte Verfahren zur Abscheidung, welches er in *Med. Times* May 25. p. 598 beschreibt, bestand darin, dass er die betreffenden Massen mit etwas Salzsäure erwärmte und dann nach Zusatz von Alkohol 36 Stunden lang der Dialyse überliess, dann nach Abdampfen bis zur Trockne und Zusatz von Kalilauge mit Chloroform schüttelte, das Chloroform verdunstete und den Rückstand in mit Salzsäure versetztem destillirten Wasser aufnahm, von Neuem zur Trockne verdampfte und wieder in destillirtem Wasser löste. Die letztere Lösung prüfte er mit verschiedenen chemischen Reagentien, und physiologisch an den Augen von Hunden. Als empfindlichste Reagentien bezeichnet er wässrige Jodlösung und Quecksilberkaliumjodid, welche mit Atropin in Verdünnung von 1:20000 ein Präcipitat geben und nur von der physiologischen Reaction an Empfindlichkeit übertroffen werden. Hiernach folgen der Empfindlichkeit nach Platinchlorid und Pikrinsäure, während Brombromkalium und Goldchlorid weit minder empfindlich sind.

*Datura Stramonium* L. — Zwei Fälle von Vergiftung kleiner Kinder durch den Genuss von Stechapfelsamen theilt A. W. Rogers (*Philad. med. and surg. Rep.* Aug. 31. p. 211) mit. In dem einen wurde die Vergiftung dadurch diagnosticirt, dass sich die Samen in den durch ein Emeticum herausbeförderten Massen und in den durch Ricinusöl bewirkten Stuhlentleerungen fanden. Der zweite Fall verlief tödlich. Die Veröffentlichung wurde durch eine frühere Mittheilung von Brunning in Cincinnati veranlasst, (*ibid.* July 6. p. 20), welcher in einem in 12 Stunden tödlich verlaufenen Falle, wo der Tod als Folge von Gewaltthätigkeit angesehen wurde, ebenfalls in den im Magen vorhandenen Stechapfelsamen die Todesursache erkannte, für welche übrigens auch die Symptome bei Lebzeiten sprachen.

*Nicotin im Tabaksrauch.* — Die Angaben von Vohl und Eulenberg (*vergl. vorj. Ber.* p. 54), dass in Tabaksrauch kein Nicotin enthalten sei, findet durch C. Heubel, (*Centralblatt für die med. Wiss.* Oct. 5.) Widerlegung. Tabaksrauch wurde zunächst durch einen stets gut gekühlten Liebig'schen Kühlapparat geleitet und die hierbei sich bildende Flüssigkeit in einem Gläschen aufgefangen; der im Kühler nicht condensirte Rauch durchströmte sodann eine Kugelhöhre, die mit destillirtem Wasser, darauf eine, die mit Alkohol gefüllt war, ging weiterhin durch eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte, U förmig gekrümmte Kugelhöhre und wurde endlich in einem Versuche auch noch durch Kalilauge geleitet. Der Tabak kam bei allen Versuchen nur als Cigarren zur Verwendung, wobei zu jedem Versuche 25 Stück, die aus Pfälzer Tabak niederer Sorte bereitet waren, benutzt wurden. Es gelang dabei keineswegs die gesammte Quantität des beim langsamen Verbrennen der Cigarre sich entwickelnden Rauchs zu condensiren oder absorbiren zu lassen, vielmehr durchstrich nahezu die Hälfte des überhaupt gebildeten Rauchs den Apparat, ohne verdichtet oder gebunden zu werden.

Das durch Condensiren des Cigarrenrauchs vermittelt des

Kühlapparates gewonnene Präparat betrug meist nicht mehr als 10—12 Grm. (beim Verbrennen von 25 Cigarren) und stellte eine bräunliche Flüssigkeit dar, die den bekannten widerwärtigen Geruch des Tabakssaftes und einen brennend scharfen Geschmack hatte, stark alkalisch reagierte und auf der Oberfläche eine öltartige Schicht zeigte. Eine ähnliche, jedoch hellere Färbung und gleichfalls stark alkalische Reaction zeigten das destillierte Wasser und der Alkohol, durch welche der Tabaksrauch geleitet war; während die verdünnte Schwefelsäure eine schmutzige kirschenrothe Farbe angenommen hatte. Heubel prüfte dann die Präparate auf das Vorhandensein von Nicotin zunächst auf physiologischem Wege, wobei er constatirte, dass sämmtliche, die Bestandtheile des Tabaksrauchs enthaltenden Flüssigkeiten die charakteristischen Erscheinungen hervorzurufen im Stande waren, von Allem den nach der Einverleibung jener Präparate ganz constant auftretenden, durch seine Eigenthümlichkeiten bei Fröschen unverkennbaren Nicotinkrampf, mit der charakteristischen Stellung der Extremitäten, endlich die allmählig sich entwickelnde Paralyse der Nervencentra und motorischen Nerven. Auch die Rapidität des Eintretens der ersten Vergiftungserscheinungen, die Aufeinanderfolge derselben, ihre Dauer, ihr Verlauf stimmten vollkommen mit den Nicotinvergiftungserscheinungen an Fröschen überein. Bei Warmblütern, Meerschweinchen und Kaninchen kam ausser den genannten Erscheinungen auch noch die exquisit myotische Wirkung bei Versuchen mit den Präparaten aufs Evidenteste zur Anschauung.

Wenngleich nun alle jene Präparate die Nicotinwirkungen hervorzubringen im Stande waren, so war doch der Grad der Wirksamkeit bei allen nicht derselbe oder, mit anderen Worten, es bedurfte von dem einen einer grösseren Quantität als von dem anderen, um den ganzen Symptomencomplex der Nicotinvergiftung zu erzeugen. Am wirksamsten erwies sich in allen Fällen die durch Condensiren des Cigarrenrauchs mittelst des Liebig'schen Kühlers dargestellte Flüssigkeit, von der meist nur 8—10 Tropfen genügten, um mittelgrosse Frösche zu vergiften, während von den anderen Präparaten  $\frac{1}{2}$ —1 Cm. oder mehr noch verwandt werden musste, um den gleichen Grad der Wirkung zu erzielen.

Dass in den Tabaksrauch relativ viel Nicotin übergeht, dafür scheint die einige Mal gemachte Beobachtung zu sprechen, dass der nur zum Theil aufgefangene und condensirte, durch Verbrennen nur einer einzigen Cigarre gewonnene Rauch, der nach seiner Verdichtung eine Flüssigkeit in der Quantität von nur 6—8 Tropfen darstellte, vollkommen genügte, um bei einem grossen Frosche den heftigsten Nicotinkrampf, allgemeine Paralyse und Tod hervorzurufen.

Hinsichtlich der Frage, wie diese Erscheinung mit der bekannten grossen Flüchtigkeit und leichten Zersetzbarkeit des Nicotins, namentlich mit der geringen Widerstandsfähigkeit, die dasselbe hohen Temperaturen gegenüber besitzt, in Einklang zu bringen sei, giebt Heubel an, dass es sich nicht um Nicotin, sondern

um Nicotinsalz handelt. Wenn man eine frischbereitete, völlig wirksame 4—5procentige, wässrige Nicotinlösung auf dem Wasserbade zum Trocknen abdampft, den Rückstand wiederum in wenig Wasser löst, so ist die nunmehr erhaltene Lösung völlig wirkungslos, indem das Nicotin beim Abdampfen zum grossen Theil sich verflüchtigt hat, zum Theil zersetzt ist. Wenn man aber eine sehr diluirte, etwa 1—2procentige wässrige Lösung des weinsauren, oxalsauren, schwefelsauren u. s. w. Nicotins auf dem Wasserbade abdampft, so erleiden diese Salze hierbei allerdings gleichfalls einen grösseren oder geringeren Verlust an Nicotin, büssen jedoch ihre Wirksamkeit keineswegs sehr merklich ein. Ganz analog den Nicotinsalzlösungen verhielten sich sowohl der condensirte Tabaksrauch als auch die Flüssigkeiten, welche zur Absorption der Tabaksrauchsbestandtheile gedient hatten; diese Präparate konnten gleichfalls auf dem Wasserbade zur Trockne oder zur dicken Syrupconsistenz eingedampft werden, ohne hierdurch an Wirksamkeit bedeutend zu verlieren. Auch die chemische Analyse des condensirten Tabaksrauchs in v. Gorup-Besanez Laboratorium stellte unzweifelhaft fest, dass Nicotin darin enthalten sei, und zwar theils als Nicotinsalz. Es ist somit anzunehmen, dass bei der Wirkung des Tabaksrauchs auf den Organismus dem Nicotiningehalt des Rauchs jedenfalls eine wesentliche, ja wahrscheinlich sogar die Hauptrolle zugestanden werden muss.

*Chronische Nicotinvergiftung.* — Th. Clemens (Deutsche Klinik 26. 28.) theilt zwei Fälle von chronischer Tabaksvergiftung mit, welche unter elektrischer Behandlung der Heilung entgegengeführt wurden. In beiden handelt es sich um Cigarrenraucher, welche die Cigarre fast niemals aus dem Munde liessen und dieselbe fortwährend zerkauten. In diesem Zerkauen der Cigarren sucht Clemens das eigentlich aetiologische Moment der chronischen Nicotinvergiftung, weil dadurch der Speichel nicotinhalrig gemacht werde, dessen Verschlucken dann zur Beeinträchtigung des Nervensystems Veranlassung werde. Hiernach scheint Clemens die durch Rauchen von Tabak aus Pfeifen entstandenen chronischen Vergiftungen nicht als Nicotinvergiftungen auffassen zu wollen und nach den Vohl'schen Ermittlungen über die Bestandtheile des Tabaksrauchs, wonach darin kein Nicotin, sondern nur giftige Basen aus der Reihe der Picolin und Pyridinbasen (vergl. Jahresbericht f. 1871 p. 531.) vorkommen, könnte man geneigt sein, ihm in dieser Beziehung Recht zu geben. Indessen findet zwischen den Symptomen der durch Cigarren einerseits und Tabak andererseits bedingten Intoxicationen kein Unterschied statt, der uns zu einer Trennung beider berechtigte, und wenn man in der Lehre von Nicotianismus chronicus auf Grundlage der Tabaksrauchanalyse reformirend auftreten wollte, so könnte man höchstens für alle den Namen chronische Nicotinvergiftung beseitigen, nicht aber zwei Kategorien von Vergiftungen fingiren, von denen die eine auf das Verschlucken von Nicotin beim Cigarrenkauen, die andere auf die beim Rauchen einverleibten Picolin- und Pyri-

cinbasen zurückzuführen sei. Die beiden Fälle von Clemens tragen ein im Wesentlichen gleiches Gepräge, insofern bei beiden Kranken Schwäche und Verlangsamung des Pulses, Störungen der Digestion und der Darmfunction, Harnbeschwerden, Erschlaffung des Afterschliessmuskels und Anaphrodisie, daneben Zittern und Muskelschwäche sich finden; eine Differenz beider Fälle liegt dagegen in dem psychischen Verhalten, indem bei dem einen Kranken sich nur eine Abnahme der geistigen Fähigkeiten im Allgemeinen bemerklich machte, während bei dem andern Präcordialangst und Verfolgungswahn sich vorübergehend entwickelte.

## 11. Oleaceae.

*Ligustrum vulgare* L. — J. Daniel Moore in Lancaster (Brit. med. Journ. Aug. 24. p. 209) beobachtete zwei Fälle von Vergiftung durch die Blätter und jungen Triebe von *Ligustrum vulgare*. Dieselben betrafen ein 9- und ein 6jähriges Kind, welche im Garten von den betreffenden grünen Pflanzentheilen gegessen hatten. Die Symptome waren ganz ähnliche, wie sie früher bei Vergiftungen mit Ligusterbeeren beobachtet sind; es folgte in wenigen Stunden Abführen, wobei die Stühle eine grüne Färbung darboten, dann ein Zustand von halber Bewusstlosigkeit, aus dem die Kinder schwer zu wecken und zum Verständniss von Fragen gebracht werden konnten; die Temperatur des Kopfes und der ganzen Körperoberfläche war etwas erhöht, auch bestanden kalter Schweiß und Empfindlichkeit des Bauches gegen Druck, Beschleunigung des Pulses und der Respiration, convulsivische Bewegungen der Hände und Füße. Die Symptome nahmen einige Stunden an Intensität zu, auch trat heftiges Erbrechen ein, wodurch Fragmente grüner Blätter entleert wurden; die Krämpfe wurden allgemeiner und das Zurückziehen des Kopfes deutete sogar auf leichten Opisthotonos, doch trat allmählig Genesung ein und namentlich bestand noch lange Zeit Schwäche, besonders der Beine.

## 12. Asclepiadeae.

*Cundurango*. — Die toxische Wirkung der jetzt wohl von *Gonolopus Cundurango* abzuleitenden Rinde hat C. v. Schroff (Med. Jahrb. H. 4. p. 420) durch Versuche mit alkoholischem Extracte aus echter Cundurango festzustellen gesucht. Diese Aufgabe lag um so näher, als verschiedene Autoren und der Volksglaube dem als Krebsmittel marktschreierisch angepriesenen Mittel giftige Wirkung beilegen. So will Eguiguren in mehreren Fällen nach dem Gebrauche der Rinde ernstliche nervöse Erscheinungen strychninähnlicher Natur beobachtet haben. Nach Casares soll der Inhalt der Frucht bei den Eingeborenen als giftig gelten und Hunde unter strychninähnlichen Erscheinungen tödten, daher die volkstümliche Bezeichnung *Mata Perro* (Hundstödter). Nach Weile, Consul der Vereinigten Staaten in Guayaquil (Cor-



responsedence of the Department of State with the minister of the United States in Ecuador in relation to Cundurango. 5. Februar 1872, officieller Bericht, Nr. 5) soll auch die Wurzel von *Mata Perro* als giftig angesehen werden, doch nahm W. selbst die Wurzel ohne den geringsten Nachtheil zu sich. Jaramillo (Andes 7. Oct. 1871 — *Panama Star and Herald* 28. Octob. 1871) bezeichnet auch Rinde und Holz als giftig; 1 Unze derselben soll einen starken Hund tödten. Das von Schroff benutzte Extract war röthlich braun, von einen eigenthümlichen, besonders bei Verreiben mit Wasser hervortretendem balsamischen Geruche und anfangs süßlichem, später sehr stark bitterem Geschmacke mit höchst unbedeutender aromatischer Beimischung. 2 und selbst 4 Grm. brachten bei Kaninchen nur geringe Erkrankung zuwege, welche sich auf bedeutende Herabsetzung der Respirationsfrequenz und Störung der Verdauung und Fresslust beschränkten. Bei Fröschen rief das Extract Adynamie, Trägheit der Bewegungen, Abnahme und völliges Schwinden der Reaction auf äussere Reize, bedeutende Herabsetzung der Herzthätigkeit an Frequenz und Stärke neben Herabsetzung der Respiration hervor. In allen Fällen fehlten Krämpfe.

Auch Gianuzzi und Bufalini (*Gazz. med. Lombardia* 19) bestätigen die Giftigkeit des Cundurango. Bei Hunden erzeugten 5—15 Grm. Cortex Cundurango Steigerung der Reflexfunction und Convulsionen. Auch nach Erschöpfen mit Wasser bleibt im Cundurango noch Gift zurück. Bei Fröschen sahen G. und B. zuerst Paralyse, später Tetanus, die Nervenreizbarkeit erlosch dabei vor der Muskelirritabilität. In anderen Vergiftungsversuchen bei Fröschen erfolgte der Tod ohne Krämpfe, welche Differenz vielleicht darauf deutet, dass verschiedene Principien darin vorhanden sind.

Was aber die Anwendung des Cundurango als Krebsmittel anlangt, so haben die Versuche in England, Frankreich, Deutschland und Italien übereinstimmend dargethan, dass dasselbe durchaus kein Vertrauen verdient.

### 13. Apocynae.

*Strophanthus hispidus*. — Wir erwähnten im vorigen Jahresberichte eine Arbeit von Fraser über das *Combé-Pfeilgift* aus Afrika, welches sich als ein organisches Herz- und Muskelgift auswies. Aus einem neuen Aufsätze des Verf. im *Journ. of Anat. and Physiol.* p. 119) haben wir nachzutragen, dass Fraser nicht das Pfeilgift selbst, sondern die Samen des Schlinggewächses, aus welchem das Gift bereitet wird, untersucht und aus dem daraus dargestellten alkoholischen Extracte das wirksame Princip isolirt hat, welches von ihm Strophanthin genannt, aber nicht näher beschrieben wurde. Oliver in Kew, welcher früher als die Mutterpflanze *Strophanthus hispidus* bezeichnet hatte, ist neuerdings geneigt, in derselben eine neue Species der Gattung *Strophanthus* zu sehen, die er *Strophanthus Combé* nennt. Uebrigens

ist dieses Pfeilgift nicht bloss bei Combé an der westafrikanischen Küste in der Nähe des Aequators im Gebrauch, sondern ist identisch mit dem nach Livingstone in Südafrika als Pfeilgift bei Jagden von Thieren benutzten und mit dem vom Gabon stammenden Pfeilgifte Onage oder Iné, welches schon 1865 von Pelikan als Herzgift erkannt wurde.

Unter diesen Namen ist es dann auch weiter von Polaillon und Carville (Arch. de physiol. norm. H. 5 u. 6) ausführlich studirt und als Herz- und Muskelgift für kaltblütige (Frösche, Fische und Schildkröten) und warmblütige Thiere (Vögel, Hunde, Kaninchen), auch für *Helix Pomatium* L., auf welche Digitalin nicht wirkt, und verschiedene Krebse erkannt worden, während es auf Medusen nicht wirkt, welche ein Centralorgan der Circulation nicht besitzen. Mit dem Blute damit vergifteter Frösche lassen sich andere vergiften. Polaillon und Carville experimentirten sowohl mit der an Giftpfeilen befindlichen Masse, welche der eingedickte Saft der Inépflanze zu sein scheint, als mit alkoholischem Extracte aus den Samen und Blättern. Die Samen sind giftiger als die Blätter. Die einzelnen Thiere besitzen eine verschiedene Resistenz gegen das Gift; so haben Weinbergsschnecken 5 Mgm. als tödtliche Dosis nöthig, während grosse Hunde schon durch 3 Mgm. des alkoholischen Extractes zu Grunde gehen. Vögel sterben nach 3 Mgm. in wenigen Minuten. Das Herz steht im Systole still und ist elektrisch nicht mehr reizbar, bei Säugthieren sind bei der Vergiftung stets Dyspnoe, Verlangsamung des Athems, Muskelschwäche, Nausea und Erbrechen vorhanden. Weder die Nervencentren noch der Sympathicus noch die peripherischen Nerven werden durch das Gift irgendwie beeinträchtigt, wohl aber die quergestreiften und glatten Muskelfasern; die Wirkung auf das Herz ist vom Vagus völlig unabhängig.

Ueber die Mutterpflanze bemerkt Baillon: Das so gefürchtete Gift Inée oder Onaye stammt von *Strophanthus hispidus* DC. (*Strophanthus hirta* Poirét), welche zuerst von Heudelot in Senegambien, am Gestade des Rio Nunez, dann von Smeathman in Sierra Leone, von Baikie in Nupe, von Griffon de Belley im Gabonterritorium, von G. Mann in Westafrika am Nune River und Sherbon River gesammelt wurde. Die Zweige dieses Strauches sind von der Dicke des kleinen Fingers, hohl, cylindrisch und schwärzlich; im jungen Zustande sind sie biegsam, mit langen weissen und blassgelben Haaren besetzt, die sich auch auf den jungen Blättern, Knospen, Kelchen u. s. w. finden. Die Blätter sind gegenständig oder stehen selten zu drei, elliptisch eirund, fast sitzend, unten stumpf, oder kurz zugespitzt, ganzrandig. Die in endständigen Trugdolden stehenden Blumen, mit Nebenblättern, sind aussen weiss, im Innern gelb und punkirt und von eigenthümlicher Form; eine kurze Röhre breitet sich in einen glockenförmigen Limbus aus, dessen Lappen nach rückwärts gebogen sind und sich in eine ebenfalls umgebogene schmale Zunge verlängert. Die Frucht besteht aus einer oder zwei langen Balgkapseln

von Daumendicke und 3—4 Cm. Länge, welche an beiden Enden verschmälert, glatt und von brauner Farbe sind. Die Wand ist dünn, trocken, brüchig und trennt sich bei der reifen von einer noch dünneren Lamelle, welche die zahlreichen,  $1\frac{1}{2}$  Cm. langen und  $\frac{1}{2}$  Cm. breiten, glatten, blassgelben Samen trägt. Die Spitze der letztern ist von langen, seidenartigen, schrägaufsteigenden, einfachen Haaren gekrönt. Die Pflanze hat einen Milchsaft.

#### 14. Loganiaceae.

##### *Vergiftung mit Strychnin und Strychnin enthaltenden Drogen.* —

Das diesjährige Material von Strychninvergiftungen scheint dem Beweis zu liefern, dass fast mit jedem Narkoticum Erfolg bei Strychnismus zu erzielen ist, wenn die Verhältnisse nicht allzu ungünstige sind.

Die von Altersher in Ansehen stehende *Opiumtinctur* bewährte sich z. B. in einem, allerdings schon aus älterer Zeit stammenden Falle von Thomas Moore (Lancet. Journ. 13. p. 43), in welchem mehr als 1 Gran Strychnin als Vermin powe genommen war. Der Vergiftete, ein gesunder kräftiger Mann, welcher sehr heftigen allgemeinen Tetanus und Brustkrämpfe hatte, erhielt anfangs 2 Dosen von 1 Drachme Opiumtinctur, dann viertelstündlich  $\frac{1}{2}$  Drachme, bis  $\frac{1}{2}$  Unze Laudanum genommen war. Es trat danach ein Nachlass der tetanischen Zuckungen und später Schlaf ein, dagegen dauerten in einzelnen Muskeln noch Zuckungen während desselben und auch nach dem Erwachen, im Ganzen 12 Stunden fort.

In zwei Fällen hatten die behandelnden Aerzte Erfolg mit *Tabak*, dem von Haughton in Dublin vorgeschlagenen Antidote. Derselbe (Brit. med. Journ. June 22. p. 660) beschreibt eine von McEvoy in Balbriggan beobachtete Vergiftung, welche einen Burschen betraf, welcher gern Enteneier von fremdem Grund und Boden annectirte und dabei an ein vergiftetes gekommen war, in welches ein Nachbar Strychnin gethan hatte, um damit Elstern zu vergiften. Die heftigen convulsivischen Erscheinungen legten sich schon etwas nach 2 Tropfen Nicotin in Whisky, während nach 4 Tropfen die Muskeln relaxirt wurden, worauf er Chloroformspiritus erhielt und tüchtig rauchen musste. Am Tage nach der Vergiftung klagte der Patient über heftigen Kopfschmerz, Zucken der Glieder und Steifigkeit im Nacken- und Halsmuskeln, gegen welche Erscheinungen Einreibungen gebraucht wurden. Am 3. Tage trat Nasenbluten ein und grosse Prostration und Zucken in den Muskeln, am 4. Tage war er wiederhergestellt, doch *blieb noch mehrere Monate grosse Schwäche und Zittern* zurück. Sollte diese langsame Reconvalescenz nicht dem antidotarisch angewendeten Nicotin zugeschrieben werden müssen? Sicher ist sie bei Strychninvergiftungen Ausnahme. In diesem Falle war die Anwendung von Brechmitteln vergeblich versucht worden.

Einen weiteren mit Tabak glücklich behandelten Fall be-

schreibt John Meikle aus Melrose (Edinb. med. Journ. Sept. p. 236), doch ist die Dosis Strychnin dabei relativ gering. Ein 40-jähriges schwächliches Fräulein nahm aus Versehen statt Pulvis Glycyrrhizae compositus einen Theelöffel voll Brechnusspulver und bekam schon nach wenigen Minuten Krämpfe in den Beinen und später ausgebildeten Opisthotonos. Sie erhielt Brechwurzelwein mit dem Erfolge, dass wieder sehr viel Brechnusspulver entleert wurde, und erst als dies geschehen, aber die Krämpfe nicht nachliessen, gab Meikle Tabaksklystire (30 Gran auf 8 Unzen), wonach die Krämpfe cessirten. Kurze Zeit nach der Vergiftung bekam die Kranke einen Gebärmuttervorfall, dessen Entstehung vielleicht im Zusammenhange mit der Intoxication steht.

Die *Calabarbohne*, welche Blatin (Union med. 153) nicht ohne Grund als den eigentlichen Antagonisten des Strychnins bezeichnet, bewährte sich in einem Falle von George Ashmead (Edinb. med. Journ. Sept. p. 135). In diesem hatte eine Frau eine Mixtur, welche 1 Drachme Liquor Strychniae, entsprechend  $\frac{1}{2}$  Gran Strychnin enthielt, auf einmal verschluckt. Die danach auftretenden tetanischen Erscheinungen legten sich nach Darreichung von drei Esslöffeln einer Lösung von 9 Gran Calabarbohnenextract in 6 Unzen Aqua Camphorae, doch trat nun starke Erschöpfung ein, die unter dem Gebrauche von Excitantien in einigen Stunden beseitigt wurde. Steifigkeit in den Beinen blieb in diesem Falle noch einige Tage bestehen.

*Chloralhydrat* ist gleichfalls in 2 Fällen mit Erfolg gebraucht. In dem einen, von Turner (Philad. med. and surg. Rep. June 15. p. 529) beobachteten war ein Sioux Indianer durch eine seiner Sqaws in einem Lieblingsgerichte mit Strychnin vergiftet; der Indianische Krieger, welcher an der Bitterkeit den Spass merkte, ass freilich nur einen Mundvoll, aber nichts destoweniger bekam er heftigen Opisthotonos und allgemeine Krämpfe. Nach einer Dosis von 30 Gran Chloralhydrat wurden diese zwar  $\frac{1}{2}$  Stunde lang sistirt, doch erforderte es noch eine Gabe von 15 und zwei weitere von 30 Gran, ehe dieselben ganz aufhörten, dann aber schlief der Sioux die ganze Nacht. Der zweite Fall wird von Angus Macdonald berichtet (Edinb. med. Journ. Apr. p. 882), Er betrifft einen Lehrer, welcher längere Zeit hindurch täglich 3mal 5 Tropfen Liquor Strychniae wegen Bronchialleidens auf ärztliche Verordnung nahm und eines Morgens, als er 8 Tropfen genommen, auf einer Wanderung schwindlig, unsicher in den Beinen und schliesslich vigide am ganzen Körper wurde. Als Chloroforminhalation nur temporäre Erleichterung gewährte, wurde Chloralhydrat zuerst zu 30 und kurze Zeit hernach noch zu 20 Gran gegeben, wonach die Krämpfe anfangs seltener und gelinder wurden und in 1 Stunde ganz cessirten, worauf 15 Minuten langer Schlaf eintrat.

Als ein Curiosum mag aus der Casuistik der Strychninvergiftung noch hervorgehoben werden, dass im Philadelphia med. and surg. Reporter July 13. ein Mann, welcher sich mit 1 Gran Strych-

nin mit suicider Tendenz vergiftet hatte, die von ihm beobachteten subjectiven Symptome beschreibt, welche jedoch nichts enthalten, was nicht auch schon bei anderen Strychnintoxicationen wahrgenommen wäre.

*Strychninprobe.* — Das von Sonnenschein (vergl. dies. Jahresher. 1870 p. 603) als Reagens auf Strychnin vorgeschlagene Ceroxyduloxyd bewährt sich nach Djurberg (Chemisches Centralbl. 1872 p. 153), nur ist nach Letzterem die Schlussfärbung nicht kirschenroth, sondern gelbroth. Man erhält nach ihm das Reagens, indem man das in Schweden officinelle oxalsaure Ceroxydul in warmer Salzsäure löst, durch unterchlorigsaures Natron höher oxydirt, die Lösung hierauf mit überschüssigem Natron fällt, das ausgeschiedene gallertartige Hydrat aufs Neue mit unterchlorigsaurem Natron bei gelinder Wärme behandelt, endlich das gebildete Oxyduloxyd decanthirt, trocknet und pulvert. Verwendet man, wie Sonnenschein empfahl, freies Chlor zur Oxydation des Ceroxydulhydrats, so muss man dabei etwas erwärmen, da sonst der Process zu langsam von Statten geht.

*Curare.* — Dass man nicht im Stande ist, die Stärke des Curare nach der Verpackung zu taxiren, wie dies Bernard früher wollte, beweist C. v. Schroff jun. (Med. Jahrb. H. 4. p. 420) durch Versuche mit einer in einem Thontopf enthaltenen, von Oberdörffer in Hamburg bezogenen Sorte, welche doppelt so schwach wie Calebassen-Curare wirkte, indem sie zu 2 Mgm. ein kleines Kaninchen in 13 Minuten tödtete, was 1 Mgm. Calebassen-Curare bereits in 7 Minuten vermag.

## 15. Rubiaceae.

*Vergiftung mit Chinoidin.* — Bekanntlich sind tödliche Vergiftungen mit Chinaalkaloidin grosse Seltenheiten. Dass sie jedoch wirklich vorkommen, beweist eine Mittheilung von Tidy (Lancet. Juli 13. p. 41), nach welchem ein Arbeiter eine halbe Stunde nach dem Einnehmen einer Fiebertinctur, welche 170 *Gran Chinoidin* enthielt, zu Grunde ging. Von Krankheitserscheinungen wird nur heftiges Erbrechen angegeben und bei der Section wurde Blutüberfüllung des Gehirns und Fettentartung des Herzens constatirt, welche letztere wohl nicht auf Rechnung der Vergiftung zu setzen ist.

*Chininum tannicum und gallicum.* — Eine äusserst lebhafte Discussion über den Werth des neuerdings als Mittel gegen Cholera und Cholera in Frankreich vorgeschlagenen Mittels bei Bekämpfung von Wechselfiebern hat in der Académie de méd. zu Paris stattgefunden. Gegenüber Briquet, welcher das Mittel für völlig werthlos erachtete und nach 4 Grm. keine Spuren davon im Harn auftreten gesehen haben will, haben Vulpian (Bull. de l'Acad. 3. p. 102) und Rabuteau (Gaz. hebdom. 9. p. 130) den Uebergang des Alkaloides nach Einnehmen von Chininum tannicum in viel geringeren Mengen dargethan. Vulpian und Guyo-

chin fanden Chinin bei Kranken nach 2 Grm. im Urin mit Jodkalium wieder, Rabuteau bei sich selbst nach 3 Grm. 9 Stunden nach dem Einnehmen, schwächer nach 15 Stunden, nicht mehr nach 20 Stunden. Eine Umsetzung des Chininum tannicum in gallussaures Chinin findet nach Rabuteau nicht statt; vielmehr löst sich im Magensaft nicht mehr Chinintannat als in destillirtem Wasser, in welchem bei 8° sich 1,2, in der Siedhitze 7 Theile in 1000 Theilen lösen. Selbst Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzter Lösungen des gerbsauren Chinins in Wasser lässt kein gallussaures Chinin entstehen.

Ueber das *gallussaure* Chinin hat Rabuteau besondere Studien angestellt, wonach es ihm scheint, als ob dieses Salz möglicherweise berufen sei, in der Therapie eine Rolle zu spielen, weil es rasch resorbirt wird und doch nicht trotz annähernd gleichen Gehaltes an Chinin so heftig toxisch wirkt wie letzteres. Während Rabuteau nach 3 Grm. Chininum tannicum (etwa 1 Grm. Chininsulfat entsprechend) nicht die mindesten subjectiven Symptome in den folgenden 24 Stunden bei sich beobachtete, rief Chininum gallicum zu 1 Grm. dieselben nach 3 Stunden hervor, aber in wie viel schwächerer Masse wie 1 Grm. Chininsulfat. Nach dem Einnehmen des Chiningallats fand R. nach 3 St. reichlich Chinin im Harn und auch noch nach 24 St. war das Alkaloid darin vorhanden. Neben dem Alkaloid fand Rabuteau auch die Gallussäure im Urin wieder.

*Vergiftung durch Ferrum et Chininum citricum.* — Dr. Lévié in Rotterdam (Nederl. Tijdschr. voor Geneesk. p. 417) theilt eine interessante, leider jedoch in ihren Ursachen nicht völlig aufgeklärte Vergiftung mit, die ihn zu der offenbar unrichtigen Hypothese, dass das unter dem Namen Citras Ferri et Chinini bekannte tonische Salz unter *unbekannten Umständen* giftige Wirkung auf den menschlichen Organismus ausüben könne, veranlasste. Eine Patientin Lévié's, welche 2 Dgm. Citras Ferri et Chinini erhalten hatte, äusserte an zwei auf einander folgenden Tagen, dass ihr das Mittel, von der sie jedesmal 2 Dgm. genommen hatte, wie ein Gift vorkomme, da sie jedesmal sich darnach wie vergiftet fühle. Um sie von der Unschädlichkeit des Präparates zu überzeugen, nahm Dr. Lévié vor den Augen der Patientin eine kleine Quantität des Mittels und trank einige Schluck Wasser hinterdrein. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde verspürte er einen bitteren Geschmack im Munde, wogegen er etwas Sherry nahm und nach einer weiteren  $\frac{1}{4}$  Stunde wurde ihm Mund und Kehle ganz trocken, wie zusammengezogen, und das Sprechen beschwerlich. Dann wurde er bei dem Besuche einer Patientin ganz schwindlig und unpässlich und musste sich auf das Sopha legen, wo er bald bewusstlos wurde und in diesem Zustande von Mittag bis zum Abend verharrte, wo er durch das laute Aufrufen einiger Collegen geweckt halb zum Bewusstsein zurückkehrte und von wo ab er in der Nacht sich im Bette äusserst unruhig verhielt, indem er in stetem Gespräche und Kampfe mit Visionen und Hallucinationen

war. Sehr beschwerlich war ihm in der Nacht Drang zum Stuhl und Harnlassen, welches letztere fortwährend tropfenweise geschah; dabei hatte er das Gefühl eines eisernen Ringes um den Leib und Brennen an der Mündung der Urethra. Unter den Hallucinationen waren besonders bemerkenswerth Schwärme von Fliegen und Motten, die Pat. zu fangen sich abeiferte, und Farbsehen verschiedener Gegenstände. Solche Gesichtstäuschungen dauerten auch noch am folgenden Morgen fort und namentlich schienen sämtliche Gegenstände ihm viel näher, als sie wirklich waren, und vergrößert. Eigenthümlich war die Gefühlspreception alterirt, so dass ihm ein Glas Wasser so schwer, als wäre es mit Quecksilber gefüllt, vorkam. Gegen Morgen trat wirklicher Schlaf ein, der eine Stunde dauerte, und erst dann, 16 Stunden nach der Vergiftung, kehrte das Bewusstsein des Patienten soweit wieder, dass er erkannte, wo er war. Im Laufe des folgenden Tages behielten alle Gegenstände einen gelben Schein; auch trat wiederholt Schlaf ein, wodurch der Kopf immer klarer wurde; sonst war das Befinden besser, nur dass die Urinabsonderung verringert war und dabei einige Tropfen Blut entleert wurden. Dr. Rienderhof, welcher in Gemeinschaft mit mehreren anderen Botterdamer Aerzten den Kranken behandelte, fügt den subjectiven Symptomen Levré's Einiges hinzu. Kurz nach dem Hinfallen waren die Pupillen etwas erweitert, und reagirten durchaus nicht auf Licht; bei Versuchen, dem in halbsitzender Position vorgefundenen Kranken eine horizontale Lage zu geben, trat reichliches, braun aussehendes Erbrechen und gleich darauf reichliche Urinentleerung ein. Athemholen und Puls waren regelmässig, letzterer hatte 86 Schläge in der Minute (gegen 80 in der Norm). 7 Stunden nach dem Eintreten der ersten Vergiftungserscheinungen war die Pupillenerweiterung stärker, das Gesicht etwas geschwollen, mit deutlichen Zeichen mechanischer venöser Hyperämie, Puls 96, gelinde Zuckungen im Vorderarm. Die Wiederkehr des Bewusstseins scheint mit der Application von 8 Blutegeln in Zusammenhang gestanden zu haben. In der Nacht wurden automatische Bewegungen des Kranken und unzusammenhängendes Reden beobachtet. Am 2. Tage waren die Pupillen und alles Uebrige normal, nur der Gedankenausdruck noch ein wenig confus. — Nach einem nach Lévié's Genesung von ihm angestelltes Krankenexamen bei der zuerst mit dem Mittel vergifteten Patientin waren bei ihr die Erscheinungen in ziemlich gleicher Weise aufgetreten. Schwindel und Taumeln, Nothwendigkeit zu Bette zu gehen, Unruhe, Visionen, Erholung bis zum nächsten Morgen, wo nur die Gegenstände noch wie gelb aussehen, bildeten in gleicher Weise wie bei Lévié die Vergiftungssymptome. — Aehnliche Vergiftungserscheinungen wollen auch andere Aerzte in Rotterdam nach dem Gebrauch von Citras Ferri et Chinini beobachtet haben. So vor 11 Jahren zwei Aerzte an sich selbst nach dem Beschmecken einer Mixtur, welche das Präparat enthalten sollte, und vor 3 Jahren ein Arzt an seiner Frau, die Erscheinungen waren die näm-

lichen, aber weniger stark entwickelt und von geringer Dauer. Nach der Untersuchung von Dr. Rienderhof entsprach das Präparat, welches bei Levie die Intoxication bedingt hatte, vollkommen dem Citras Ferri et Chinini der Apotheken. Dies mag in der That seine Richtigkeit haben, aber es fragt sich, ob das auf der Apotheke vorrätige Doppelsalz wirklich ein *Chinindoppelsalz* war. Die Annahme einer *Chininvergiftung* ist wegen der geringen Dosis völlig unstatthaft, da nicht über 1 Dgm. Citras Chinini, entsprechend 4 Dgm. des Doppelsalzes genommen wurde, noch weniger ist es denkbar, dass alle betroffenen Personen eine Idiosynkrasie gegen Chinin besessen hätten; wahrscheinlich liegt, wie dies auch der bekannte Holländische Toxicologe A. W. M. van Hasselt betont, eine Vergiftung mit einem *Atropin* enthaltenden Präparate vor; denn es sind die Erscheinungen der Atropinvergiftung in der Krankengeschichte Levie's so ausgeprägt, dass gar kein Zweifel obwalten kann. Ist nun in der Apotheke unter das Ferro-Chininum citricum ein Atropinsalz gethan? Es würde dann der Fall zu den nach Commaille in Algier 1865 vorgekommenen Vergiftungen mit *Atropinum valerianicum*, welches eine Verunreinigung von Chininum valerianicum bildete, ein Gegenstück bieten. Oder ist zur Bereitung des fraglichen Doppelsalzes statt Chinin Atropin verwandt worden? Es ist eine solche Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen und grade in Hinblick darauf dürfte das so oft medicinisch benutzte Präparat der besonderen Aufmerksamkeit der Apotheker zur *genauen* Prüfung empfohlen werden. Der Umstand, dass in Rotterdam wiederholt im Zwischenraum von mehreren Jahren analoge Vergiftungen mit demselben Präparate vorgekommen, scheint auf eine einzige *locale* Quelle hinzuweisen.

*Coffea arabica*. — Die Angabe Levens, dass das aus Kaffee dargestellte Alkaloid stärker als das aus Thee gewonnene wirkte, hat C. v. Schroff jun. (Med. Jahrb. H. 4. p. 420) nicht bestätigt gefunden.

Ueber die *physiologische Wirkung des Coffeins* hat Aubert (Arch. für die gesammte Physiol. Bd. V. H. 12. p. 582) Versuche in Gemeinschaft mit Dr. F. Haase angestellt, welche auch in Bezug auf die Frage, ob der Kaffee durch das Coffein wirke, sich beziehen. Dass solches im Kaffeeaufguss (Filtrate) in reichlichem Masse vorhanden ist, haben chemische Analysen denselben zur Genüge gezeigt, wobei sie das Alkaloid durch wiederholtes Extrahiren mit Chloroform isolirten. Es fand sich nach dieser Methode im gelben Javacaffe 0,709 bis 0,849 % Coffein. Peccotheeblätter ergaben dagegen 2,149 und 2,423 %. Nach Aubert geht selbst bei übermässig starkem Rösten des Kaffees nur wenig Coffein verloren; in 100 Grm. sehr stark gebrannten Kaffee war der Coffeingehalt 0,927, in schwach gebranntem 0,987 %. Da das Coffein aus stark gebrannten Bohnen leichter durch Infusion entzogen wird, so ist ein aus gleichen Gewichtsmengen stark gerösteten Kaffees dargestelltes Filtrat von grösseren Coffeingehalt als ein von



schwach geröstetem herrührendes. Nach Aubert enthielt *erstes* 0,862 %, letzteres 0,823 % Coffein. Auch die übrigen *extra-*hirbaren Bestandtheile des gerösteten Kaffees finden sich im Aufgusse stark gerösteter Bohnen mehr als in den schwach gerösteten und ist somit das Anathema Liebig's gegen zu starkes Brennen der Kaffeebohnen, weil dieselben kein Coffein enthielten, in keiner Weise gerechtfertigt. Nach den Zahlen, welche Aubert fand, nimmt der Mensch in 1 Tasse aus 16 $\frac{2}{3}$  Grm. gut bereiteten Caffees 0,1 bis 0,12 Grm. Coffein zu sich, und ganz die nämliche Quantität in 1 Tasse von Thee, zu deren Bereitung nach Holländischer Manier 5—6 Grm. Peccotheeblätter gebraucht sind, indem 1,967 bis 2,15 % des Coffeingehaltes in das Infus übergehen.

Das von Johannsen gelegnete Hervortreten von Reflexkrämpfen (Tetanus) durch Coffein existirt nach Aubert ohne Zweifel und zeigt sich bei Fröschen nach 1 Mgrm., bei Kaninchen, Katzen und Hunden in Folge directer Einbringung in den Kreislauf nach 12 Cgrm. bis 2 Dgrm. Die Erregbarkeit der Nerven wird bei Coffeinvergiftung bisweilen etwas herabgesetzt, oft gar nicht vermindert. Der Tetanus kann bei Fröschen auch ohne das eigenthümliche, von Voit und Johannsen beobachtete Prallwerden und Undurchsichtigwerden der Muskeln hervortreten und kommt bei Säugethieren stets ohne dasselbe vor. Durch künstliche Respiration wird der Tetanus aufgehoben, und zwar schon nach 5 Minuten, rascher als nach irgend einen anderen Gifte. 3 Grm. Coffein, binnen  $\frac{1}{2}$  Stunde injicirt, können keinen Hund tödten, wenn die künstliche Respiration unterhalten wird. Auf das Herz wirkt das Coffein so, dass es bald Herztod zur Folge hat, bald, wenn dieser nicht eintritt, eine bedeutende Beschleunigung der Herzbewegungen mit gleichzeitigem Sinken des Blutdruckes, Arythmie und vorübergehende Lähmung des Vagus hervorruft; bei Fröschen kann es auch Verlangsamung der Herzpulsationen bedingen. Bei Menschen ruft nach angestellten Selbstversuchen Coffein zu 0,12 bis 0,24 keine Symptome hervor; zu 0,36 Grm. nach 1 Stunde vorübergehendes Eingenommensein des Kopfes, ebenso zu 0,5 Grm. wo aber auch Zittern der Hände und etwas Pulsbeschleunigung auftrat. 4 Tage nach dem Aufhören der Coffeinversuche traten bei dem Experimentator vorübergehend schmerzhaftes Hämorrhoidalknoten auf, die Aubert als Coffeinwirkung betrachtet, weil auch bei Thieren Venenerweiterung durch Coffein bedingt wird.

Die Wirkung des Kaffee kann nach Aubert und Haase nicht völlig auf dem Coffein beruhen, vielmehr fanden sich im Filtrate noch Stoffe von physiologischer Action. Dies erhellt daraus, dass die Einspritzung von 10 Ccm. Kaffeefiltrat, welches 0,04 Grm. Coffein entspricht, in die Venen Kaninchen in sehr kurzer Zeit unter grosser Unruhe, Zittern und Convulsionen tödtet; 0,04 Grm. Coffein sind keine sicher tödliche Gabe für die genannten Thiere. Eine aus 50 Grm. gerösteter Bohnen bereitete Tasse Kaffee entsprechend 0,4 Grm. Coffein wirkt beim Menschen stär-

ker als 0,5 Grm. Coffein, es resultiren danach 4 Stunden anhaltende Symptome, Uebelkeit, Kopfschmerz, Schwindel, fliegende Hitze, Zittern und Taubheit in den Extremitäten. Kaffeeaufguss regt die peristaltische Bewegung der Gedärme an, Coffein nicht. Das vom Coffein befreite Kaffeeextract ist ebenfalls toxisch und bedingt Convulsionen, Herzstillstand und Athemnoth, wenn es in zureichender Menge in den Kreislauf eingeführt wird, dagegen keinen Tetanus, wie das Coffein. Es ist nicht unmöglich, dass die Kalisalze bei der Wirkung dieses coffeinfreien Extractes und bei der Kaffeewirkung überhaupt theilhaftig sind, da nach Payen und Lehmann die 3% Asche, welche Kaffeebohnen durchgängig liefern, zur Hälfte Kalisalze sind.

Binz (Berl. klin. Wechschr. 45. p. 545) giebt über die Einwirkung von *Coffein* auf die Temperatur bei Hunden Folgendes an: Kleine Gaben Coffein sind ohne erkennbaren Einfluss. Mittlere Gaben, welche die ersten Symptome der Vergiftung ohne irgend welche Krampferscheinungen hervorrufen, bedingen eine rasch eintretende Steigerung bis zu etwa 0,6 Grad. Grosse Gaben, welche deutliche Rigidität der Muskeln, Unruhe, Speichelfluss u. dgl. veranlassen, gehen mit einer in 1 bis 2 Stunden ihr Maximum erreichenden Steigerung von 1 bis 1,5 Grad einher, welche dann bis zu einem gewissen Punkte abfällt, aber noch stundenlang über der Norm sich hält. Sehr starke Gaben, die in wenigen Stunden das Ende herbeiführen, lassen entweder keine oder nur eine sehr kurze Erhebung der Temperatur erkennen, sondern bieten sofort einen starken Abfall dar.

#### 16. Umbelliferae.

*Conium maculatum*. — Die geringe Wirksamkeit der Conium-extracte wurde von C. v. Schroff (Med. Jahrb. H. 4. p. 420) auch an Extracten, die nach Pharm. Borussica und nach Grandval im Vacuum bereitet waren, durch Thierversuche dargelegt. 2 und 4 Grm. des letzteren hatten bei Kaninchen keine bemerkenswerthe Wirkung; 2 Grm. des erstern setzten nur die Pulsfrequenz etwas herab.

#### 17. Xanthoxyleae.

*Ailanthus glandulosa* Desf. — Dieser unter dem Namen Himmels- oder Götterbaum bekannte, ursprünglich in Ostasien einheimische Baum, dessen Rinde man auch als Bandwurmmittel benutzt hat, scheint giftige Eigenschaften zu besitzen. Meschter in Worcester in Pennsylvanien (Philad. med. and surg. Rep. Febr. 24. p. 159) beobachtete in einer Familie mehrfache Erkrankungen durch den Genuss von dem Wasser eines Brunnens, in welcher ein derartiger, als Zierbaum cultivirter *Ailanthus* seine Wurzeln hineingetrieben hatte. Die Erscheinungen bestanden in iktorischer Verfärbung der Haut und der Augenbindehaut, trockner Haut,

beschleunigtem Pulse (100—110 Schl. in der Minute), gelbem Zungenbelag, der an der Spitze und den Rändern fehlte, Empfindlichkeit der Leber, die in einem Falle vergrößert war, Schmerz in der Magengrube und anhaltendes, anfallsweise auftretendes Erbrechen, Rückenschmerzen, hartnäckiger Verstopfung und in 2 Fällen Dysurie. Alle diese Erscheinungen hörten auf, als der Gebrauch des von Anderen wegen seines bitteren Geschmackes gemiedenen Wassers aufgegeben wurde, während sie vorher keinem Mittel weichen wollten. Der Brunnen war von *Ailanthus* beschattet und umgeben. Ein Aufguss der Rinde bewirkte bei Meschter sehr intensive Uebelkeit. Pferde und Kühe vermeiden den Baum.

#### 18. Ranunculaceae.

*Deutsches Aconitin.* — Ueber das *Deutsche Aconitin* liegt eine sehr genaue physiologische Studie von R. Böhm und L. Wartmann (Würzb. Vrhdlg. Sep.-Abdr.) vor, als deren Hauptresultat anzusehen ist, dass Aconitin nicht auf die peripherischen Nerven und auf die Muskeln wirkt, sondern auf das Rückenmark, und zwar zuerst auf die sensiblen Rückenmarksganglien und später auf die motorischen, von denen einzelne auch primär afficirt zu sein scheinen. Die Wirkung auf das Herz und auf den Blutdruck lässt nach Röhm und Wartmann noch keine physiologische Deutung zu. Im Uebrigen müssen wir unsere Leser auf das Original verweisen.

*Digitalis als Antidot bei Aconitvergiftung.* In einer im vorigen Jahresberichte erwähnten Preisschrift über *Digitalis* hat Fothergill darauf aufmerksam gemacht, dass *Digitalis* im Stande sei, bei Fröschen den durch Aconitin zum Stillstand gebrachten Herzventrikel wieder zu neuen Contractionen anzuregen. Diese Erfahrung hat Dobie (Brit. med. Journ. Dec. 22. p. 682) Veranlassung gegeben, in einem Falle von Aconitvergiftung bei einem Thierarzte, welcher eine Quantität Aconittinctur (1 Unze Flemings Tinctur, welche sogar noch stärker als die gewöhnliche Flemings Tinctur gewesen zu sein scheint), im Rausche verschluckt hatte, subcutan 30 Tropfen Digitalistinctur anzuwenden, als bei dem Versuche, den Kopf des Vergifteten aufzurichten, um ihm Wein und Ammoniak einzufliessen, ein plötzlicher Anfall von Collapsus eintrat.

Der Kranke genas, doch ist zu bemerken, dass sehr rasch nach der Vergiftung ein Brechmittel in Anwendung kam und neben der *Digitalis* Electricität benutzt wurden. Von der verschluckten Tinctur tödteten 2 Tropfen einen Sperling in 3½ Minuten, während frische Tinctur den Tod eines solchen erst in 4 Minuten bedingte.

Eine interessante, in 3—4 Stunden tödlich verlaufene Vergiftung mit Aconit kam im Middlesex Hospital (Brit. med. Journ. Nro. 23. p. 579) vor. Ein Hausknecht eines Chimist hatte 1 Unze

der sehr starken Flemings Tinctur of Aconite bei Bereitung derselben escamotirt, war danach sofort mit Erbrechen erkrankt und trotz Darreichung von Zinkvitriol und schwarzem Kaffee in tiefen Collapsus versunken. Bei der Aufnahme in das Hospital hatte er eine ganz kühle Haut, mässig weite Pupillen; konnte nicht articuliren und mit grösster Mühe schlucken, der Puls war äusserst schnell, der Herzschlag stürmisch, so dass die beiden Herztöne in einander übergingen; aus dem Munde floss Speichel massenhaft hervor; nachdem die Sprache anfangs wiederzukehren schien, traten später Delirien und Pupillenerweiterung ein, der Kranke versuchte seine Umgebung zu beißen, und 3 Stunden nach seiner Aufnahme erfolgte der Tod plötzlich durch Syncope. Die Section wies 17 St. nach dem Tode Leichenstarre, Hyperämie der Lungen, Nieren, Leber, Hirnsinus und oberflächlichen Hirnvenen, Röthung und Ekchymosirung im Magen, Füllung des Herzens mit dunklem, flüssigem oder nur ganz locker geronnenem Blute, und Contraction des l. Ventrikels nach.

*Aconitum Lycocotum.* — C. v. Schroff jun. (Med. Jahrb. H. 4. p. 120) hat auch aus dem Kraute der blaublühenden Varietät von *Aconitum Lycocotum*, des *Aconitum septentrionale* Kölle, ein Alkaloid dargestellt. Dasselbe war keineswegs ohne Wirkung, wie man nach der bekannten Thatsache, dass das Kraut von *Aconitum Lycocotum* ungiftig ist, glauben sollte, aber in so geringer Menge vorhanden (0,176 %), dass sich daraus die Ungiftigkeit erklärt. Ob das Alkaloid mit dem aus der Wurzel erhaltenen übereinstimmt, müssen weitere Untersuchungen lehren.

#### 19. Papaveraceae.

*Chelerythrin und Sanguinarin.* — Mit diesem aus *Sanguinaria* einerseits und *Chelidonium* andererseits dargestellten Alkaloide hat C. v. Schroff jun. (Med. Jahrb. H. 4. p. 120) an Fröschen experimentirt. Die Präparate stammten von Merck, waren jedoch nicht völlig rein. *Sanguinarin* aus *Sanguinaria* bewirkte, wie auch Weyland und Buchheim berichten, klonische Krämpfe und frühzeitigen Herzstillstand; abweichend von W. und B. constatirte S. Steigerung der Reflexerregbarkeit und sehr spätes Aufhören der letzteren und der Motilität. Bei *Chelerythrin* aus *Chelidonium* waren die Lähmungserscheinungen vorherrschend, dieselben traten rascher ein, als bei *Sanguinarin*, Krämpfe fehlten vollkommen; die Reflexerregbarkeit war in der 1. Periode, wenn auch vorhanden, doch nicht erhöht wie bei letzterem, im Gegentheil im Vergleiche mit demselben etwas herabgesetzt. Vollständige Reflexlosigkeit erfolgte bei ersterem, und zwar bei einem stärkeren Thiere rascher, um 25 Min. früher als bei letzterem. Die Einwirkung auf das Herz erschien in beiden Fällen im Wesentlichen als dieselbe, jedoch im Gegensatze zu den übrigen Erscheinungen bei *Chelerythrin* etwas, wenn auch unbedeutend, schwächer.

*Erkennung von Morphin und Chinin nebeneinander.* Die in der Staatsapothek in Bern vorgekommene, bis jetzt unaufgeklärt gebliebene Versetzung von schwefelsaurem Chinin mit einer sehr bedeutenden Menge salzsauren Morphins, welche den Tod zweier Patientinnen im dortigen Insspital zur Folge hatte, veranlasste Flückiger (aus St. Jahrb. d. Pharmac. Bd. 136 durch Zeitschr. f. analyt. Chem. 1872. 317) zu Versuchen über die Erkennbarkeit beider Alkaloide neben einander. Es ergiebt sich daraus, dass die bekannte Thalleiochin-Reaction des Chinins, d. h. die Grünfärbung, welche Chininlösungen nach Zusatz von Chlorwasser und darauf von Ammoniak annehmen, durch Morphin unter Umständen völlig verdeckt werden kann. Versetzt man nämlich Morphinsalze in Lösung mit Chlorwasser, so wird diese gelb und nimmt dann auf weiteren Zusatz von Ammoniak eine rothe Färbung an, die aber bald in braune übergeht. Während nun oben die Thalleiochin-Reaction ihre Grenze erst bei einer Verdünnung von  $\frac{1}{400}$  bis  $\frac{1}{500}$  findet, hört die Morphin-Reaction schon bei  $\frac{1}{100}$  Verdünnung auf. Enthalten daher Lösungen neben Chinin weniger als  $\frac{1}{100}$  Morphin, so wird die Grünfärbung deutlich hervortreten, wenn nicht weniger als  $\frac{1}{500}$  Chinin vorhanden ist. Ist dagegen der Gehalt der Lösung an Morphin grösser als  $\frac{1}{100}$ , so tritt, einerlei ob mehr oder weniger Chinin vorhanden ist, nicht Grünfärbung, sondern Braunfärbung auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak ein. Man kann also mit einem Gemenge von Chinin- und Morphinsalz je nach Belieben die Reaction des Chinins oder die des Morphins hervorrufen, es kommt dabei lediglich auf den Grad der Verdünnung an.

Die Empfindlichkeit der neuen Reaction auf Morphin ist hienach nicht besonders gross. Es kann damit höchstens noch  $\frac{1}{100}$  Morphin erkannt werden. Die Jodsäure-Reaction geht nach Flückiger 10 Mal weiter, und auch diese wird an Empfindlichkeit durch Fröhde's Schwefelsäure-Molybdänsäure-Probe oder durch die Schwefelsäure-Salpetersäure-Probe des Referenten weitaus übertroffen. Mit Hülfe der letzteren kann, wie Referent sich überzeugt hat, die geringste Spur von Morphin im Chininsalz leicht und sicher erkannt werden.

Bezüglich der Erkennung des Chinins bemerkt Flückiger noch, dass bei der Thalleiochin-Reaction das Chlor zweckmässig durch Brom ersetzt wird, wenn die zu prüfenden Lösungen verdünnt sind. Enthält die Lösung mehr als  $\frac{1}{2500}$  Chininsalz, so bewirkt nämlich Bromwasser einen weissen Niederschlag, dessen Entstehen die Grünfärbung mit Ammoniak beeinträchtigt. Bei grösserer Verdünnung aber bleibt diese Fällung aus, und dann kann man noch bei  $\frac{1}{2000}$  Chinin die Reaction mittelst Bromwasser und Ammoniak deutlich hervorrufen. — Die Vogel'sche Chinin-Reaction (Rothfärbung auf Zusatz von Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak) ist nach Flückiger weniger empfindlich, als die Thalleiochin-Reaction. Auch bei dieser lässt sich das Chlor durch

Brom ersetzen, jedoch ohne auffallende Steigerung der Empfindlichkeit.

In Bezug auf Morphin leisten Brom und Ammoniak nichts.

*Zur Wirkung diverser Opiumalkaloide.* — Versuche an Menschen und Thieren über eine Anzahl von Opiumalkaloiden liegen von Rabuteau (Compt. rend. LXXIV. 17. Gaz. hebdom. de méd. 17. 19) und von Bouchut Compt. rend. LXXIV. 20. Bull. gén. de Thérap. Avr. 15, Avr. 30), welcher Letztere an Kindern experimentirte, vor. Beide Experimentatoren haben *Morphin*, *Thebain*, *Codein*, *Narcein*, *Papaverin*, *Narkotin*, *Mekonin* und *Mekonsäure* — unter der von Rouchut gebrauchten Bezeichnung *Opiansäure*, bekanntlich ein Derivat des Narkotins, dürfte Mekonsäure verstanden sein — in das Bereich ihrer Versuche gezogen. Die dabei erhaltenen Resultate sind die folgenden:

1) *Morphin* ist das vorzüglichste Hypnoticum beim Menschen (Rabuteau; Bouchut); als schmerzstillendes Mittel steht es dem Narcein und auch wohl dem Thebain, als stuhlverstopfendes dem Narcein nach (Rabuteau).

2) *Thebain* ist für den Menschen nicht so giftig, wie es die Thierversuche erwarten lassen; 10—15 Cgm. chlorwasserstoffsäures Thebain rufen beim Erwachsenen (Rabuteau), 10 Cgm. bei Kindern (Rouchut) keine Convulsionen oder sonstige Unbequemlichkeiten, aber auch keinen Schlaf hervor (Rabuteau; Bouchut). Das Alkaloid wirkt ebenso und vielleicht noch besser schmerzstillend als Morphin (Rabuteau).

3) *Narkotin* afficirt zu 7 Cgrm. Kinder in keiner Weise. Es ist die schwächste aller Opiumbasen, macht zu 43 Cgrm. beim Erwachsenen keine Symptome, ist weder ein Hypnoticum noch ein Stypticum, macht aber bei Fröschen zu 3 Cgrm. leichte Zuckungen (Rabuteau).

4) *Papaverin* macht ebenfalls bei Fröschen Convulsionen, ist zu 15—20 Cgrm. auf Hunde und Kaninchen ohne Einfluss, entbehrt markotischer und styptischer Wirkung, stillt aber etwas den Schmerz (Rabuteau). 1 Grm. intern und 0,1 Grm. subcutan wirken bei Kindern weder hypnotisch noch bedingen sie Nebenerscheinungen (Bouchut).

5) *Mekonin* ist unwirksam, ebenso *Mekonsäure*. Die letztere wirkt selbst zu 0,5 Grm. bei directer Einführung in das Blut bei Hunden nicht toxisch; doppeltmekonsäures Kalium oder Natrium sind zu 1—3 Grm. intern beim Menschen nicht toxisch; die Säure erscheint dabei in dem neutral oder alkalisch werdenden Urin (Rabuteau).

Nicht völlig im Einklange befinden sich Rabuteau und Bouchut wegen des Codeins und Narceins. Von ersterem sagt Rabuteau, es sei bei Thieren minder gefährlich als Thebain und gefährlicher als Morphin, bedinge dagegen bei Menschen zu 5—10 Cgrm. Schwere des Kopfes und Schwäche in den Beinen, leiste als Hypnoticum und Anaestheticum wenig und wirke nicht stuhlverstopfend. Bouchut will dagegen im Codein das zweitbeste

hypnotische Alkaloid des Opiums sehen, das allerdings grössere Dosen als Morphin erfordere; doch sprechen seine eigenen Versuche vielfach gegen diese Anschauung und bestätigen Rabuteaus Angabe, dass gerade dieses Alkaloid beim Menschen bedenklich sei. So theilt Bouchut mit, dass bei einem Kinde nach Gebrauch einer kleinen Gabe vorübergehende Convulsionen eintraten. In 2 Fällen zeigte sich nach 2 Dgrm. Agitation, bei 2 Kindern Schweiss. Die Wirkung ist aber offenbar eine inconstante, da ein Kind gar keine Beeinträchtigung seines Befindens und seiner Munterkeit durch 2 Dgrm. bekam und bei den übrigen war nach dieser Dosis Pupillenverengung und etwas Somnolenz am Morgen die Folge, aber weder Schlaf am Morgen noch in der Nacht. Ein 13jähriger Knabe nahm sogar 3 Grm. in 5 Tagen ohne Effect.

Das Narceïn, welches neuerdings Petrinì (Lit. Vzn. Nro. 24) wieder bei Bekämpfung von Neuralgien zu 1—3 Cgrm. subcutan selbst den Morphin vorzieht, während Caspari (D. Klin. 20.) hypnotische Wirkung davon nicht gesehen haben will, erklärt Rabuteau für dasjenige Alkaloid, welches bei Thieren, allerdings erst in ziemlich grosser Dosis, am besten hypnotisch wirke (bei mittelgrossen Hunden zu 5 Cgrm. Narceïnium hydrochloratum), während es beim Menschen — zu 1—1,5 Dgrm. — ebenfalls Schlaf bedinge; ausserdem sei es vorzüglich schmerzstillend und wirke bei Durchfällen wie Morphin stopfend, ohne dabei den Magen zu belästigen. Bouchut sah keinen hypnotischen Effect bei Kindern nach 1—10, ja selbst nach 40—75 Cgrm, doch reichte er die grösseren Gaben in Pillenform, wodurch die Resorption ohne Zweifel verzögert und verhindert wurde.

*Hydrocotarnin.* — F. A. Falck (Lit. Vzn. N. 25) hat mit dem von O. Hesse entdeckten Opiumalkaloide Hydrocotarnin Versuche an Fröschen und Kaninchen angestellt, welche es ausser Zweifel setzen, dass diese Base zu den stärker toxisch wirkenden Bestandtheilen des Opiums gehört, indem es bei subcutaner Application zu 2 Dgrm. Kaninchen von 1 Kgrm. Gewicht in  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde tödtet. 15 Cgrm. wirken auf Thiere der angegebenen Grösse nicht tödtlich. Hiernach ist Hydrocotarnin gefährlicher als Morphin, aber schwächer als Codeïn und Thebain. Die Erscheinungen in der Leiche bieten nichts Charakteristisches, die Farbe des Blutes ist auch in der linken Herzhälfte dunkelroth. Das Bild der Hydrocotarninvergiftung ist nicht immer dasselbe, sondern stellt sich in einer tetanischen (oder convulsivischen) und in einer narkotischen (oder soporösen) Form dar, wodurch es an Codeïn erinnert. Die erstere beginnt mit Zunahme der Zahl der Athmenzüge, welche hörbar und oft pfeifend werden, Aufregung, Lecken und Speicheln, Agitation der Ohrlöffel, deren Gefässe zeitweilig starke Congestion, zeitweilig Blutleere zeigen, allmählicher oder plötzlich auftretender Pupillenerweiterung, Zittern, spasmodischem Zusammenfahren, schreckhaften Bewegungen und Kaukrampf und geht durch einen oder mehrere Anfälle von Opisthotonos mit unterdrückter Respiration in allgemeine Erschlaffung und Tod über,

worauf sich die Pupillen verengen; bei dieser Form der Vergiftung steigt das Thermometer. Bei der narkotischen Form tritt ebenfalls zuerst gesteigerte Respiration ein, nach Erscheinen von Mydriasis, Injection der Ohrlöfifel, Unruhe, Zittern und Zusammenfahren sinkt der Kopf nieder und das Thier fällt um; intercurrirend zeigen sich auch hier convulsivische Bewegungen bis zum Tode; hier sinkt die Körpertemperatur.

Frösche ertragen verhältnissmässig grosse Mengen Hydrocotarnin; erst 0,1 Grm. subcutan ruft tiefen Scheintod bei einem Frosche hervor. Auch hier tritt Tetanus und später (nach ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde) Scheintod ein, in welchem das Herz noch 36—48 Stunden lang fortschlägt.

Das durch Muscarin zum diastolischen Stillstand gebrachte Herz wird durch schwache Hydrocotarninlösung wieder zum Schlagen gebracht. In gleicher Weise wie Atropin wirkt auch Codein.

*Polymere des Codeins.* — Aus Codein und Morphin sind von Wright (Pharm. Journ. and Transact. p. 846. 884. 922. 1872.) durch Behandeln mit Chlor, Jod und Bromwasserstoffsäure, schliesslich auch mit Phosphorsäure verschiedene Verbindungen hergestellt, welche das Vorhandensein von Polymeren des Codeins (Dicodein, Tricodein, Tetracodein) darthun. Von zwei Producten der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Codein und Morphin, welche gleiches Verhalten und gleiche Elementarzusammensetzung zeigten, wies auch die von Reginald Stocker vorgenommene physiologische Prüfung an Thieren Identität nach, indem sie zu 3 Dgrm. wiederholte breiige Stühle hervorriefen, welche nach der einen Verbindung, der nach Wright die Formel  $C^{68}H^{82}I^2N^4O^{10,4}HI$  etwas rascher und intensiver als nach der andern von der Formel  $C^{68}H^{81}I^2N^4O^{10}$  erfolgte. Eine medicinische Bedeutung haben die Polymeren des Codeins noch nicht genommen.

*Apomorphin.* — Ueber dieses Derivat des Codeins und Morphins, welches in den Berichten für 1869 p. 208. 440. 1870 p. 349. 1871 p. 563 bereits Besprechung fand, liegt eine neue von Quehl unter H. Köhlers Leitung unternommene Studie vor. Wir geben davon die Schlusssätze, welche die früheren Angaben von Siebert u. A. in manchen Punkten erweitern und modificiren:

1) Das Apomorphin zeigt von denen des Morphins, von welchem es sich nur durch ein Minus von 2 H und 1 O unterscheidet, diametral verschiedene physiologische Wirkungen. In kleinen Dosen ist das Apomorphin ein Brechmittel und hat die betäubenden Eigenschaften des Morphins vollständig eingeblüsst.

2) Die Brechdosen des Apomorphins betragen für Hunde

a) bei subcutaner Injection 1 bis 2 Milligrm.,

b) per os beigebracht 3 bis 4 Centigrm.,

c) per anum eingeführt 6 Centigrm.,

d) auf die Zungenschleimhaut applizirt 1 bis 2 Centigrm.,

3) Bei grossen Dosen (subcut. Injection von 1 Dgrm.) fällt die Brechwirkung des Apomorphins fort. Anstatt derselben zeigen die damit vergifteten Thiere einen geringen Grad von Betäubung,



Schwäche der hinteren Extremitäten und auffallende als *Manège*- und Schwimmbewegungen zusammenzufassende Motilitätsstörungen.

4) Die toxisch-lethale Dosis des Apomorphins ist bei (subcutan injicirt) 2 Dgrm. für intakte Thiere noch nicht erreicht.

5) Ausser bei grossen Dosen kommt die Brechwirkung des Apomorphins auch während der completen Chloroformnarkose in Wegfall.

6) Ein Einfluss des Apomorphins auf die motorischen Nerven ist nicht nachweislich.

7) Ebenso beeinflusst das Apomorphin die sensiblen Nerven nicht.

8) Nach der Vagusdurchschneidung kommt die Brechwirkung des Apomorphins weder bei kleinen noch bei grossen Dosen zur Geltung.

9) Ein Einfluss des Apomorphins auf die vasomotorischen Nerven lässt sich mit Hülfe des Kymographions nicht nachweisen.

10) Das Apomorphin zeigt keinerlei lähmenden Einfluss auf den durch das Rückenmark vermittelten Reflexvorgang von den sensiblen Nerven auf das vasomotorische Centrum in der Medulla oblongata.

11) Die Curve des apomorphisirten Froschmuskels wird in keiner Weise modificirt.

12) Das Apomorphin in kleinen Dosen ist als das ungefährlichste Brechmittel allen übrigen Emeticis vorzuziehen.

Nach Quehl wird die Wirkung des Apomorphins in Lösung bei längerer Aufbewahrung nicht besonders modificirt, selbst wenn Grünfärbung eintritt. Für die Erkennung des Apomorphins gibt Quehl die folgenden Reactionen: Vermischt man eine Apomorphinlösung mit

1) Rhodankalium, so entsteht ein weisser, käsiger voluminöser Niederschlag, der in der Hitze löslich ist;

2) Ferrocyankalium, so wird die Lösung rothgelb, feinflockig, opalisirend, scheidet sich beim Kochen noch deutlicher aus, ballt sich zusammen und wird lauchgrün;

3) Ferridcyankalium, so bildet sich ein weisser, käsiger Niederschlag (ähnlich wie Quecksilberniederschläge), unlöslich beim Kochen und sich, während es sich zusammenballt, violetschwärzlich färbend;

4) Tannin, so entsteht ein gelbgrünlicher, in der Kochhitze unlöslicher, und sich später in grösseren Flocken langsam abscheidender Niederschlag;

5) Goldchlorid, so resultirt ein schön purpurrother und dem beim Versetzen einer Zinnsalzlösung mit Goldlösung entstehenden gleichender dicker Niederschlag; bei grosser Verdünnung ist derselbe ziemlich leicht löslich, und nimmt beim Kochen eine dunklere, mehr braunrothe Nuance an;

6) Pikrinsalpetersäure, so entsteht selbst in der grössten Verdünnung ein citronengelber, voluminöser und in der Siedehitze wieder löslicher Niederschlag;

7) *Cuprum sulfuricum*, so tritt eine weissbläuliche, beim Kochen saftgrün werdende Trübung hervor;

8) *Jodkalium*, so erhält man einen blutrothen, beim Kochen wieder verschwindenden Niederschlag;

9) *Zinnchlorur*, so entsteht ein weisser, beim Kochen löslicher Niederschlag;

10) *Zinkacetat*, so wird ein leichter beim Kochen sofort wieder verschwindender Niederschlag erzeugt;

11) *Bleiessig*, so tritt nach längerem Stehen eine grünliche Trübung ein.

12) *Arseniger Säure*, so erhält man keinen Niederschlag, sondern nur eine grünliche Trübung;

13) *Essigsaurom Baryt*, so resultirt eine sehr leichte, weissliche Trübung und nach längerem Stehen ein grünlicher Niederschlag.

Dass das *Apomorphin* auch in Deutschland bei den Aerzten Eingang gewinnt, beweisen mehrere über dasselbe veröffentlichte praktische Erfahrungen. Loeb in Worms (Berl. klin. Wehschr. 23) und Moerz in München (Prager Vierteljahrsschr. III. 77) hatten Gelegenheit von der prompten Wirkung bei Vergiftungen sich zu überzeugen, der Erstere bei einer Intoxication mit Bittermandelöl, der Letztere bei einer solchen mit *Opiumtinctur*. Namentlich Moerz hebt die Bequemlichkeit und Gefährlosigkeit der Anwendung hervor, und empfiehlt es, besonders in der Kinderpraxis bei Croup und Diphtherie, bei Vergiftungen und in solchen Fällen, wo ein Brechmittel indicirt ist und Brechweinstein wegen des zu befürchtenden Collaps nicht anwendbar erscheint, z. B. bei Pneumonien, sowie bei alten Leuten. In Moerz Versuchen schwankte die Dosis zwischen 6 und 12 Mgrm. subcutan angewendet, wonach das Erbrechen zwischen 3 und 17 Minuten auftrat. Schmerzen machte die Injection nicht und örtliche Reizung fehlte mit einer Ausnahme, wo sich eine in 10 Minuten bereits zur Vertheilung urticariaähnliche Infiltration der Cutis mit entzündlicher Röthung ausbildete. Die Nebenwirkungen fand Moerz höchst unbedeutend. Anfängliches Fehlen subjectiver und objectiver Symptome ging in sämmtlichen Fällen nach Verlauf von ein paar Minuten in leichtes Hitzegefühl, Schwindel, etwas apathische Stimmung, mässige, manchmal gänzlich mangelnde Verfärbung der Gesichtshaut, vermehrte Speichelsecretion, ein paar Würgebewegungen und dann plötzlichen Ausguss des Mageninhaltes über; dauerte die Nausea noch an, so erfolgte nochmaliger Brechact, nach dessen Beendigung die Kranken ganz constant in kurzen, ruhigen Schlaf verfielen und aus demselben gesund erwachten. Dosen unter 6 Mgrm. verwirft Moerz, weil bei diesen nur die Erscheinungen sehr verschleppter Prodromalstadien zur Wahrnehmung kamen. Bald beginnende, lang andauernde Nausea, bedeutende Unruhe, Blässe des Gesichts, vorzüglich Schweissbildung, häufiges Entweichen von Magengasen, insufficiante Brechbewegungen, deutlich ausgesprochene Hinfälligkeit, verlängerter Schlaf führten den Patienten jedesmal wieder in den früheren Zustand zurück.

Loeb bezeichnet 8 Mgrm. als die richtige Dosis für den Erwachsenen. Doch fand er einen Refraktär in einem kräftigen Arbeiter, der 12 Mgrm. und 10 Min. später noch 18 Mgrm. erhielt, ohne danach zu erbrechen. Auch sah L. in einem Falle Unbequemlichkeiten, als er bei einem erhitzten Bauerburschen 8 Mgrm. einer nicht mehr frischen Lösung injicirte, wonach derselbe zu Boden fiel und leichenblass wurde, auch kalter Schweiss ausbrach, welche Erscheinungen durch künstlich provocirtes Erbrechen schwanden. Bei einem 13 monatlichen, an capillärer Bronchitis leidenden Kinde trat ebenfalls nach vorausgehendem Erbrechen Blässe des Gesichts und Rasseln ein, welches in einigen Stunden aufhörte. Loeb hat auch wiederholt entzündliche Knoten an der Injectionsstelle beobachtet, empfiehlt aber nichtsdestoweniger die Anwendung des neuen Mittels.

Eine Inconvenienz des Apomorphins stellt die leichte Zersetzlichkeit desselben dar. Nach Blaser (Arch. der Heilkd. 2 u. 3. p. 272) ist dieselbe so gross, dass schon nach 12stündiger Aufbewahrung die Wirkung ganz ausbleibt; indessen ist an dem Misslingen des Versuchs vielleicht auch der Umstand schuld, dass bei der Versuchsperson, welche mehrere Male Injectionen von Apomorphin erhalten hatte, eine Unempfänglichkeit eingetreten war. Auch das Aufbewahren in kleinen völlig gefüllten Flaschen verhindert nicht, dass die Apomorphinlösungen sich grün färben, worauf Temperatur und Licht ohne Einfluss zu sein scheinen. Wohl aber hält sich eine Lösung in *Syrupus simplex* Wochen lang unverändert, wenn sie gegen Luftzutritt geschützt wird. Das Englische krystallisirte und weisse klar lösliche Apomorphin ist nach Blaser dem gelben bis gelbräunlichen, amorphen, nur mit gelbräunlicher Farbe löslichen Apomorphin aus deutschen Quellen vorzuziehen.

*Toleranz gegen Morphin bei subcutaner Application.* — Einen sehr eclatanten Fall von Toleranz gegen grosse Dosen Morphin bei subcutaner Application hat Otis (Boston med. and surg. Journ. Apr. 11. p. 231) mitgetheilt. Derselbe betrifft eine Dame, welche an einem Beckenabscess leidet und schon über vier Jahre lang mit Morphinjectionen wegen grosser Schmerzen behandelt werden musste. Sie hat in einem Zeitraume von 19½ Monaten 6 Unzen Morphinum sulfuricum verbraucht, doch war gerade in dieser Periode der Consum ein geringer und die verbrauchte Quantität kann mindestens auf 24 Unzen veranschlagt werden. Im Anfang wurde nur ⅓ Gran angewendet, doch musste diese Menge fast viermal täglich gegeben werden und in 8—14 Tagen musste selbst auf eine Tagesgabe von 16 Gran gestiegen werden. Die Injectionen sind theils am Arme, theils an beiden Beinen gemacht und dürfen nur sehr langsam ausgeführt werden, weil sonst sofort der Puls ausbleibt, eine Hyperämie der äussern Körperoberfläche sich geltend macht und Oppression in der Herzgegend eintritt, ohne dass die Kranke jedoch das Bewusstsein verliert. Nausea ist bei der Injection nur ein einziges Mal vorgekommen. Dagegen hat jede

**Injection Ulceration** zur Folge gehabt, wobei die Geschwüre sich oft bis zu 1 Zoll Durchmesser ausdehnen, so dass an der Oberfläche der Beine von den Weichen bis zu den Knöcheln keine unverletzte Hautstelle sich findet. Nichtsdestoweniger ist, so lange die Eiterung gut im Gange ist, die Kranke ausserordentlich wohl und heiter, wohler als je zuvor, bekommt aber, sobald die Injection eine halbe Stunde über die gewohnte Zeit aufgeschoben wird, heftige Schmerzen und Starre der Muskulatur. Der Stuhlgang muss stets mittelst eines Clystieres beschafft werden.

**Casuistik der Opiumvergiftung.** In Hinsicht der Zahl der Vergiftungen mit Opiaten u. s. w. nimmt wiederum Grossbritannien den ersten Rang ein. In *Pharmaceutical Journ. and Transact.* begegnen wir zuerst (Jan. 6. p. 558) der tödlichen Vergiftung von zwei 6 Wochen alten Zwillingen durch eine von der Mutter bereitete und als Schlafmittel gereichte Abkochung von Opium und *Semina Anisi*, das ein Maler angerathen und zu welchem dieser die Materialien verschafft hatte. Ein Selbstmord durch *Laudanum* in Northampton, von einer Trinkerin verübt, findet sich ebendas. Jan. 27. p. 618. Ein ebendasselbst berichteter Todesfall eines 15 monatlichen Kindes durch 2 Dosen von *Winslows Soothing Syrup* scheint nach den Symptomen ebenfalls auf Opium bezogen werden zu müssen. Ein Fall von Tod durch *Laudanum*, von einem Erwachsenen als Medicin genommen, kam in Wakefield vor (*Pharm. Journ.* Febr. 10. p. 657). Ueber den Tod eines Kindes, von 20 Monaten, welches ein für den Vater bestimmtes Pulver aus Calomel und Opium ( $2\frac{1}{2}$  Gran!) zur Hälfte erhielt, wird a. a. O. Febr. 24. p. 697 berichtet. Am 15. März fand vor den Devon Lent Assisen ein Process wegen *Manslaughter* (Tödtung durch grobe Fahrlässigkeit) gegen einen Pharmaceuten statt, welcher einem Invaliden statt 20 Tropfen *Solutio Morphiae Murialis* 20 Gran *Morphium hydrochloratum* in einer Mixtur dispensirt hatte. Das Recept hatte die Abkürzung *Sol.* enthalten, welche der betreffende Pharmaceut als *Sal* gelesen haben will. Die Medicin soll nach der Verordnung auf zwei Mal genommen werden, und so erhielt der Vergiftete 10 Gran *Morphium hydrochloratum*, die nach einigen Stunden den Tod herbeiführten. Der Angeklagte wurde freigesprochen, hauptsächlich in der Erwägung, dass die *Solutio Morphiae Murialis* nicht in der *Pharmacopoe* als solche, sondern als *Liquor Morphiae Murialis* sich findet und es so leichter für ihn gewesen sei, statt *Sol.(utio)* *Sal* zu lesen. Immerhin wäre das Verdict bei uns wohl anders ausgefallen, da ein Apotheker wissen müsste, dass die Hälfte einer Mixtur, welche 1,25 Grm. *Morphium hydrochloratum* enthielt, einen Menschen tödten müsste (*Pharm. Journ.* March 23. p. 778).

Eine von John Dougall (*Glasg. med. Journ.* May. p. 339) berichtete Opiumtoxication, Selbstvergiftung einer Frau mit 1 Drachme Opium, das ihrem Sohne, einem Studirenden der Medicin, gehörte, verlief trotz Einspritzung von *Tartarus emeticus*, Flagellation, kalten Begiessungen tödlich.

Auf dem Continente sind leider in diesem Jahre eine Anzahl Vergiftungsfälle durch Morphinum hydrochloricum vorgekommen, welche Pharmaceuten zur Last fallen, insofern dieselben es unterlassen haben, die ihnen von Droguisten zugesandten Präparate zu prüfen. Die Vergiftungen sind sämmtlich erfolgt durch Verwechslung von Chininum hydrochloricum mit Morphinum hydrochloricum, das statt des Chininsalzes von Droguisten an Apotheker abgegeben und von diesen dispensirt wurde. Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, dass die *ruhmlichst bekannte Firma E. Merck in Darmstadt, deren Name dabei wiederholt genannt ist und sogar durch einen in hohem Grade voreiligen und unmotivirten behördlichen Erlass in Cis- und Transleithanien in Misscredit gebracht ist, mit keinem der Vergiftungsfälle irgend Etwas zu schaffen hat.* Auf Grund einer, wie aus mehreren Erwägungen hervorgeht, vollkommen unzuverlässigen Angabe, welche bei der gerichtlichen Untersuchung des einen Falles (in Bern) gemacht wurde, dass das fragliche Chinin von Merck herrühre, hat das Grossherzogliche Kreisamt Darmstadt auf Requisition die Verhältnisse der Merck'schen Fabrik untersucht und erklärt es als „mindestens höchst unwahrscheinlich“, dass eine Verwechslung in Darmstadt stattgefunden habe. *Die das ruhmlichst bekannte Geschäft betreffend, gerichtlich festgestellten Thatsachen, welche dessen Unbetheiligtsein unserer Ueberzeugung nach völlig sicher stellen, befinden sich ausführlich in der Zeitschrift des Oest. Apoth. Vereins 14. (10. Mai 1872) und wird jeder Einsichtige nach Durchlesung derselben unserem Urtheile beistimmen müssen.*

Die ersten Vergiftungsfälle betreffen zwei Wöchnerinnen im Berner Entbindungshause, welche das betreffende Pseudochininsalz aus der Staatsapothek erhalten hatten, wohin dasselbe von einer Berner Drogenhandlung verkauft war. Ein zweiter Fall (in Bruchsal) ebenfalls tödlich verlaufen, hat vielleicht einen anderen Charakter, da in der Mittheilung darüber (Schweiz. Wchschr. Pharm. 29) von der Verschuldung der Verwechslung durch einen Lehrling, welcher zu drei Monaten Festungshaft verurtheilt wurde, die Rede ist, somit wohl kein von auswärts bezogenes Pseudochinin die Ursache war. \*) In einem dritten Falle (ebendas.), in Rastatt vorgekommen, soll der Ausgang ein günstiger gewesen sein. Der a. a. O. erwähnte Fall aus Edenkoben i. d. Pfalz ist nach spätern Mittheilungen (Schweiz. Wchschr. 41) dort nicht vorgekommen. Dagegen liegen ausführliche Details über einen in Carlsruhe vorgekommenen tödlichen Vergiftungsfall, der ein genaues Pendant zu den Berner Fällen bildet, vor. In demselben erhielt ein Reconvalescent von Intermittens statt Chininum hydrochloratum das entsprechende Morphinsalz im Pulver von 3 Dgm. und wurde da-

\*) Eine tödliche Morphinvergiftung, dadurch herbeigeführt, dass ein Apothekergehülfe einer zu Subcutaninjection verschriebenen Morphintlösung statt einer für ein Kind verschriebenen inneren Mixtur abgab, in der Pfalz vorgekommen und zur Verurtheilung des betr. Pharmaceuten führend (Apothekerztg. 13), ist vielleicht damit identisch.

nach todt im Bette gefunden. Hier ergab sich, dass das dispensirte Morphinhydrochlorat von Bassermann in Mannheim bezogen sei und dort die Ursache des Versehens liege. Der betreffende Apotheker hatte die Untersuchung der erhaltenen Droge vornehmen wollen und den Verbrauch des Chinins, ehe die Untersuchung geschehen, verboten, doch war dasselbe irrthümlich benutzt worden. Es ist hier eine Verurtheilung des in der Drogenhandlung beschäftigten Individuums, welches das Versehen bei der Verpackung gemacht hatte, erfolgt, dagegen, wenigstens in erster Instanz, eine Freisprechung des Apothekenbesitzers.

Eine tödliche Vergiftung eines 24jähr. Mädchens in Hadamar durch Dispensation von Morphin statt Chinin wird in Apotheker-Zeitung 3. erwähnt.

Weitere Morphinvergiftungen sind nach der Bunzlauer Zeitung (Nro. 68) in Wien und Lübeck vorgekommen, die Details sind uns bisher unbekannt geblieben.

Auch Schweden liefert uns in diesem Jahre einen Fall von Selbstvergiftung mit Morphin. Derselbe wurde von Wilh. Bergsten (Upsala Läkarefören Förhandl. VII. H. 6. p. 647) bei einem 20jährigen Apothekergehilfen beobachtet, der in einem Schwermuthsanfalle eine Lösung von 4 Dgm. essigsaures Morphin genommen hatte. Trotz gewaltsamer Anwendung der Magenpumpe kam es zu intensiver Apathie und Narkose, die jedoch unter Anwendung von schwarzem Kaffee und Cognac sich bald besserte. Mehrtägiges Unvermögen den Urin zu entleeren blieb zurück.

*Antagonismus von Opium und Belladonna.* — Fälle von Opiumvergiftung, wo der Einfluss der Belladonna als günstig hervorgehoben wird, finden sich in der diesjährigen Literatur mehrere. So berichtet L. Büchner (Cincinnati Clin. Febr. 3) einen Fall, wo eine Dame wegen Gesichtsschmerz eine grosse, nicht genau verzeichnete Dosis Morphin genommen hatte und danach in schwere Vergiftungserscheinungen verfallen war, die nach zweimaliger Injection von je  $\frac{1}{48}$  Grm. Atropinsulfat verschwanden, so dass die ganze bedenkliche Intoxication in  $\frac{3}{4}$  Stunden beseitigt war. Thomas Thatcher Graves (Boston med. and surg. Journ. Oct. 24.) behandelte einen Pferdedoctor, welcher 2 Unzen Laudanum zwei Stunden vor Ankunft des Arztes ausgetrunken hatte und danach in einen Zustand verfallen war, der ein baldiges Ende voraussehen liess. Erbrechen war nicht eingetreten. Graves schüttete sofort 1 Drachme Belladonnatinctur in den Hals des Vergifteten, der danach in wenigen Augenblicken so belebt erschien, dass er einen zweiten Theelöffel voll selbst zu schlucken vermochte. Der Kranke erhielt dann eine Dosis von *Thayers Fluid-Extract* of Belladonna und kam danach so weit zu sich, dass er zu sprechen vermochte und sich an das Geschehene erinnerte. Die contrahirte Pupille hatte sich inzwischen erweitert. Unter Weitergebrauch erfolgte in 2 Stunden Wiederherstellung, so dass er ein kaltes Bad nehmen konnte. Nachmittags (die Vergiftung hatte 6 $\frac{1}{4}$  Uhr Morgens stattgefunden) bestand anfangs etwas Deli-

rium ausser Schläfrigkeit kein Symptom der Vergiftung mehr. Der Kranke war an alkoholische Getränke, aber nicht an Opium gewöhnt. Erbrechen trat während der Behandlung nicht ein, Stuhl- und Urinentleerung erfolgte erst am Tage nach der Intoxication. Der Vergiftete erhielt ausser Belladonna nur Caffee wider den Durst, der mit dem profusen Schweise, welche bald nach der Belladonnaanwendung sich einstellte, im Zusammenhange zu stehen schien.

## 20. Amygdaleae.

*Vergiftung durch verdorbene Pflaumen.* John Dougall (Glasg. med. Journ. May p. 338) theilt einen angeblichen Fall von Vergiftung eines 8jährigen Mädchen durch verdorbene Pflaumen, die dasselbe in grosser Menge genossen hatte, mit. Derselbe trägt so sehr den Character einer *Variola haemorrhagica* der schwersten Form, dass wir nicht an die Vergiftung glauben, zumal da auch andere Kinder von demselben Obste gegessen hatten, ohne irgendwie dadurch afficirt zu werden.

*Vergiftung durch bittere Mandeln.* — Zur Casuistik dieser bekanntlich sehr seltenen Intoxication liefert G. Westfeld (Hygiea Nov. p. 296) einen nicht uninteressanten Beitrag. Die Vergiftung betraf ein dreijähriges Kind, welches Westfeld im Zustande von Asphyxie fand, was zu der Vermuthung Veranlassung gab, dass es einen fremden Körper verschluckt habe. Als Westfeld einen Finger in den Hals des Kindes einführte, stellte sich Erbrechen ein, welches stark nach Blausäure roch und eine körnige Masse zerkauter Mandeln enthielt, die das Kind unerlaubt aus einem unverschlossenen Schranke genommen hatte. Brechmittel, kalte Begiessungen und innerlich Wein und Kaffee stellten nach einigen Stunden das Kind beinahe wieder her.

## 21. Pflanzenstoffe unbekannter Abstammung.

*Kurokolino.* Mit einem unter diesem Namen aus Abyssinien erhaltenen und gegen Rheumatismus im Aufguss gebräuchlichen Gemenge, welches zur Hauptmasse aus unbekannten Blättern besteht, daneben Früchte und Samen von *Ricinus communis*, Stücke von Cort. Musennae enthält, sind im Wiener pharmakologischen Institute Versuche an Menschen und Thieren angestellt. Es kommt danach der Hauptmasse eine narkotische Wirkung zu, die Respirationsfrequenz wird rasch herabgedrückt und der Tod erfolgt durch Lähmung des Athmungscentrums. Die Versuche wurden mit alkoholischem Extracte angestellt, von welchem jedoch 0,3—0,6 Grm. das Befinden eines erwachsenen Menschen nicht alterirten. Bei Kaninchen wirkten 5—6 Grm. tödlich, wonach das Ende in 2 Stunden resp. in 53 Minuten eintrat. (Med. Jahrb. H. 4. p. 420.)

## c. Gifte und Arzneimittel des Thierreichs.

## Säugethiere.

**Harnstoff.** Ueber die Giftigkeit des Harnstoffs bei Thieren hat Falck (Deutsche Klin. 41. 43. 45. 48. (1871) 22. 23. 24. 26. 27. 28. 1872) Versuche angestellt, woraus hervorgeht, dass bei Kaninchen derselbe subcutan injicirt zu 5 Grm. pro Kilo nicht tödlich wirkt, wohl aber zu 6 Grm., wo der Tod aber erst nach mehr als 24 Stunden eintritt, während der letale Ausgang bei 10 Grm. pro Kilo schon in 2—6 St. erfolgt. Bei Hunden und Katzen direct in das Blut gespritzt wirkt er zu 5 Grm. pro Kilo und darüber tödlich. Subcutane Injection erwies sich als schmerzhaft und brachte bei Kaninchen oft starkes Oedem der Injectionsstelle, bei Hunden auch Abscessbildung hervor. Die tödliche Vergiftung bei Kaninchen charakterisirt sich durch ein Stadium prodromorum, in welchem Steigerung der Respirationsfrequenz, Zittern, zu Zitterkrampf und convulsivischem Zittern sich ausbildend, Injection der Ohrlöffel, öfteres Harnlassen die constantesten Erscheinungen waren, während Agitation mit der Zunge, unruhiges Benehmen, Kothentleerung und Pupillenerweiterung nur vereinzelt vorkamen, auf welche ein Stadium anfallsweise auftretender tetanusähnlicher, aber ohne Respirationshemmung verlaufender Convulsionen folgte, dem sich ein zum Tode führendes Stadium der Paralyse anschloss. Bei Intoxication mit geringeren Mengen gab es keine Convulsionen, sondern nur tiefes Coma. Die Respiration war in den Krampfpausen sehr frequent, in dem dritten Stadium bald äusserst mühsam, bald kaum wahrnehmbar. Bei Hunden und Katzen sind die Symptome ganz analog, doch scheint hier Pupillenerweiterung die Regel, dabei kamen auch Uebelkeit und Brechneigung zur Beobachtung. Harnstofflösung bedingt diastolischen Stillstand ausgeschnittener Froschherzen (10% Lösung in 10—15, 5% in 30—40 Min.).

Nach Rabuteau (Union méd. 141. p. 842) wird Harnstoff, zu 5 Grm. bei Menschen innerlich gegeben, in 24 Stunden völlig eliminirt, wobei ein Fünftel bis zwei Fünftel in den ersten 6 Stunden abgehen. Ein Theil geht auch mit dem Speichel fort, in welchen sich nach Rabuteau übrigens auch normal Harnstoff (1 per Mille) findet.

## C. Allgemeine toxicologische Studien.

1) *Antagonismus verschiedener Gifte.* — In dem von C. v. Schroff jun. erstatteten Berichte über die im pharmacologischen Institute der Wiener Universität ausgeführten Arbeiten (Med. Jahrb. H. 4. p. 420), welchem wir bereits in früheren Abschnitten



dieses Referats Einzelheiten entnehmen, finden sich verschiedene auf den Antagonismus einzelner Gifte bezügliche Versuche, die der Verfasser zwar selbst als Vorstudien zu einer grösseren Arbeit über Antagonismus hinstellt, welche aber dennoch schon jetzt mancherlei Werthvolles bieten, das hier nicht füglich übergangen werden kann.

1. *Strychnin und seine physiologischen Antagonisten.* — Phosphostigmin übt auf die Schnelligkeit des Eintritts und die Intensität von Strychninkrämpfen einen modificirenden Einfluss aus, doch ist der Antagonismus beider Stoffe nicht der Art, dass die betreffenden Alkaloide sich in ihrer Wirkung einfach aufheben, ohne auf denselben schädlich zu wirken.

Grosse Dosen *Bromkalium* und Strychnin, gleichzeitig oder rasch hinter einander gereicht, heben ihre gegenseitige schädliche Wirkung nicht auf. Bisweilen bedingt Bromkalium deutliche Verspätung und Modification der Strychninkrämpfe, bisweilen nicht. Im Magen vermag Bromkalium in starker Concentration Entzündung und Ulceration bei Kaninchen hervorzurufen.

*Crotonchloral* übt keinen Einfluss auf den Strychnintetanus aus; ebenso wenig *Papaverin*.

*Deutsches Aconitin* vermag weder bei grösseren, noch bei schwachen Strychnindosen die Strychninwirkung vollkommen aufzuheben, die sich auch bei 0,2 Milligrm. Strychnin, wenn auch vorübergehend und schwach, doch deutlich kundgibt. Vollständige Reflexlosigkeit bei Fröschen erfolgt rascher bei gleichzeitiger Application beider Alkaloide, als bei der Application eines einzigen derselben; der Tod wird bei den nothwendiger Weise zu wählenden grösseren Aconitingaben durch Aconitinwirkung herbeigeführt.

*Curare* vermag weder bei seiner nachfolgenden, noch gleichzeitigen, noch selbst vorhergehenden Application die Strychninkrämpfe vollständig zu sistiren. Im Beginn äussern beide Gifte ihre eigenthümlichen Wirkungen im Organismus neben einander. Stets macht sich nach mehr oder minder lang dauernder Strychninwirkung der Curareinfluss geltend, durch den endlich auch der Tod bedingt wird.

Von günstigerer Wirkung scheint das *Methylstrychnin* zu sein, das allerdings bisher nur in zwei Versuchen verwandt wurde, wobei die Strychninerscheinungen sehr spät eintraten und der Verlauf ein günstiger wurde.

Versuche mit *Chloral* und *Strychnin* führten zu folgenden Sätzen:

1. Bei grossen Chloral- und Strychnindosen ist der Ausgang ein ungünstiger.
2. Wird einem Thiere in der tiefen Chloralnarkose Strychnin in letaler Dose gegeben, kommt Strychninwirkung nicht zum Vorschein.
3. Nach Einführung tödtlicher Chloralgaben gelingt es nicht durch Strychnin das Leben zu erhalten; der Tod erfolgt unter allmähligem Sinken der Respirationsfrequenz.

2. *Physostigmin und Atropin*. Der Gegensatz beider Gifte ist prägnant und eine die geringste tödliche Gabe bedeutend übersteigende Dosis Physostigmin kann durch eine weit unter der geringsten tödtlich stehende Atropingabe paralytisch werden. Es bestätigt dies die Angabe von Fraser (Ber. für 1870 p. 564). Mit Bartholow (ebendas.) dringt Schroff auf den wiederholten Gebrauch der Atropininjection, da die erste Gabe oft nicht hinreicht, und auf die Beobachtung der Pupille, deren Grösse einen Anhaltspunkt für die erfolgreiche Wirkung des Antidots gibt.

3. *Blausäure und Atropin*. Bei grossen Dosen von Cyankalium oder auch von dem durch langsamere Wirkung sich auszeichnenden Cyanzink ist Atropin nicht im Stande das Leben zu erhalten. In protrahirten und leichteren Fällen von Cyankaliumvergiftung scheint Atropin günstiger zu influiren.

Auf Empfehlung von St. Clair Gray hat v. Schroff auch das *Amylnitrit* in antagonistischer Hinsicht geprüft, vorderhand aber bloss bei Fröschen den Einfluss der Strychninwirkung auf das schon der vollen Amylnitritwirkung unterliegende Thier untersucht und gefunden, dass, wenn jede Reaction auf Reize schon geschwunden ist (in einem Falle selbst 16 Min. darauf), es noch gelingt, durch nachfolgende Strychnininjection die Reflexerregbarkeit für kurze Zeit zurückzurufen. Das Leben jedoch konnte dadurch nicht erhalten werden; somit erscheint wenigstens vorderhand, wie übrigens schon a priori vorauszusehen war, wegen der charakteristischen Wirkung auf die Gefässe, bei Amylnitritvergiftung Strychnin nicht als Antidot.

2) *Nachweis von Metallgiften*. — J. L. Verryken (Journ. de Pharmac. d'Anvers 1872. 193. 241.) hat eine grössere den gerichtlich-chemischen Nachweis der metallischen Gifte betreffende Arbeit publicirt. Er resumirt darin zunächst das Wichtigste über die nach Metallvergiftungen beobachteten Symptome und Leichenerscheinungen, beleuchtet sodann die Frage nach der Ueberführung der bei der Einwirkung der Metallsalze auf die Gewebe sich erzeugenden Verbindungen in die entfernteren Organe des Körpers, macht auf analytische Versuche gestützte Mittheilungen über die chemische Natur dieser Verbindungen, beschreibt eine neue Zerstörungsmethode der auf Metallgifte zu prüfenden organischen Materien, und giebt endlich noch mancherlei Details bezüglich der Auffindung der hauptsächlichsten dieser Gifte.

Der erste Theil der Arbeit enthält für den sachverständigen Gerichtsarzt und Toxicologen wohl nur Bekanntes, aber wir glauben, dass der Mehrheit der Leser unseres Jahresberichts ein kurzes Referat willkommen sein dürfte.

Die Metallgifte gehören beinahe alle zur Classe der Irritantien. Ihre Einführung verursacht daher nach kürzerer oder längerer Zeit Schmerzen an den Lippen und im Munde und besonders in der Speiseröhre ein Gefühl von Brennen. Diese Symptome sind von einem metallischen, säuerlichen oder salzigen Ge-

schmack begleitet, worauf sich dann reichlicher Speichelfluss, Anschwellen der Zunge, erschwertes Schlucken und namentlich anfangs brennender Durst einstellt. Bei einigen, namentlich den ätzenden Giften, bemerkt man, dass die Schleimhaut ihre Farbe ändert, aufschwillt, erweicht und theilweise sich ablöst. Nach einer gewissen Zeit entsteht ein brennender Schmerz und eine grosse Empfindlichkeit in der Gegend des Magens, begleitet von blutigem und oft sehr mühsamem Erbrechen. In den erbrochenen Materien findet man gewöhnlich Stücke der Schleimhaut und bisweilen kann man selbst darin die Natur des Giftes erkennen. In dem Masse, als das Erbrechen zunimmt, werden die Schmerzen heftiger und verbreiten sich bald über den ganzen Unterleib. Gleichzeitig treten meistens unfreiwillige Darmentleerungen ein, denen heftiger Stuhlgang vorangeht. Die anfangs unverändert gebliebene Respiration nur kurz und beklommen, der Blutlauf schnell und der Puls mehr und mehr schwach. Blässe des Gesichts, Starrwerden der Blicke, kalte Schweisse verkünden den Todeskampf. Endlich, nach 18 bis 36 Stunden, ja, wenn das Gift nur in kleinen Mengen genommen wurde, oft erst nach 48 Stunden tritt der Tod ein. —

Bei der Leichenöffnung findet man das Blut entweder sehr flüssig oder in verschiedenen Grade coagulirt. Die Gerinnung zeigt sich, wie Orfila nachgewiesen, bei Thieren constant 2—18 Stunden nach dem Tode. Nicht selten beobachtet man auch eine Veränderung der Farbe des Bluts in den Gefässen des Magens und Darms. Das Gehirn ist mehr oder weniger hyperämisch, namentlich wenn das Erbrechen sehr heftig gewesen war. Die Gewebe des Mundes und der Speiseröhre bieten häufig Farbenveränderungen und selbst Ulcerationen dar. Die Lungen sind von Blut überfüllt und die Innenfläche des Herzens zeigt rothe Flecken und bisweilen oberflächliche Abschürfungen. Im mehr oder weniger flüssigen Mageninhalt findet man nicht selten Theile des Giftes, entweder schon mit blossem Auge oder mit Hülfe der Loupe erkennbar, ausserdem Stücke der Magenhaut mit veränderter Form und Farbe. Die Schleimhaut des Magens ist geröthet, stark mit Blut injicirt und bisweilen mit einem gelblich-weissen Ueberzuge bedeckt; sie enthält braune oder schwarze Ekchymosen in Gestalt von Streifen oder Punkten. Die Häute des Magens sind bald nur wenig angegriffen, bald geschwollen, wie hypertrophisch, angeätzt, ja selbst mehr oder weniger abgelöst. Wenn Perforationen vorhanden sind, finden sie sich namentlich am weiteren Ende, aber bisweilen auch noch im benachbarten Darm. Im Darmkanal kann man gleichfalls noch Reste des Giftes antreffen, gemengt mit Schleim oder mit blutigen oder eiweissartigen Materien. Die Darmschleimhaut zeigt Spuren von Entzündung, namentlich im Duodenum, Rectum und Colon, weniger in den mittleren Theilen. Die dem Magen zunächst gelegenen Partien der Leber und Milz können in Folge von Perforation des erst genannten Organs oder durch Imbibition gefärbt sein. Endlich zei-

gen sich auch Nieren, Blase und Geschlechtsapparat bisweilen afficirt.

Man ersieht hieraus, dass nach den Geweben des Verdauungsapparates diejenigen Organe, welchen das meiste Blut zugeführt wird, nämlich Leber und Lungen, am meisten afficirt werden; es sind daher die Gewebe dieser Organe, in welchen der Toxicologe vorzugsweise die Spuren der Metallgifte aufzusuchen haben wird. Es fragt sich nun, wie und in welchem Zustande das Gift in dieselben gelangt und welche chemische Wirkung es auf ihre Gewebe ausübt. Man nimmt gewöhnlich an, dass das Gift in gewissen Fällen absorbirt werde, ohne in seiner chemischen Zusammensetzung modificirt zu werden, so dass das Blut lediglich als einfaches Vehikel in Betracht komme, während unter anderen Umständen das Blut, indem es sich das Gift assimiliere, gewissermassen selbst Gift werde, was dann beschleunigtere Wirkung zur Folge habe. Nach Claude Bernard sollen die Gifte in innige Verbindung mit pflanzlichen und thierischen Materien treten können und in diesem Zustande im Blut existiren, welches mithin bloss Vehikel sein würde. Da die Metallgifte also nicht constituirende Theile des Blutes seien, so würden sie rasch wieder daraus entfernt und zwar theilweise durch temporäre Ablagerung in den Organen, womit dann ihre giftige Wirkung vorläufig aufhöre, da diese nur ausgeübt werde, so lange sie im Blute weilten. Dagegen ist Taylor der Meinung, dass die Gifte, wenn sie nicht augenblicklich ausgeschieden und in den Organen abgelagert würden, physikalische und chemische Veränderungen im Blut hervorriefen und dabei selbst in ihrer Zusammensetzung modificirt würden. Er glaubt, dass die Ausscheidung und Ablagerung der Gifte aus dem Blute mit dem Eintritt in dasselbe seinen Anfang nehme und bis zum Tode, oder, wenn Genesung erfolge, bis zur vollständigen Elimination fort dauern. Hiernach könnte man annehmen, dass kein Gift tödlich zu wirken vermöge, bevor es seinen Weg durch das arterielle Capillarnetz genommen habe.

Der Verf. glaubt nun seinerseits vom chemischen Standpunkte aus in Bezug auf die aufgeworfene Frage Folgendes als wahrscheinlich hinstellen zu können.

1. Die Metallgifte greifen die mit ihnen im Contact gelangenden animalischen Gewebe an unter Bildung von Metalloxyd-Albuminaten.

2. Der Theil dieser Gifte, welcher unverändert in's Blut gelangt, übt die nämliche chemische Wirkung auf die eiweissartigen Bestandtheile des Bluts aus.

3. Die Metall-Albuminate werden durch Endosmose unter dem Einfluss der Elektrizität in's Blut übergeführt und durch die nämlichen Vorgänge auch in den Organen abgelagert.

Was die unter 1 und 2 aufgestellten Sätze betrifft, so hält es der Verf. zunächst für zweifellos, dass die unverändert in's Blut gelangten Metallsalze auf dieses in der gleichen Weise einwirken müssen, wie auf die Gewebe, da sie in beiden Fällen eine

grosse Menge von Albumin und albuminösen Materien vorfinden. Diese Wirkung kann dann aber von keiner anderen Art sein, als wir sie beim Zusammentreffen von Metallsalzen mit Albuminlösungen allgemein beobachten, d. h. sie werden sich des Albumins bemächtigen, und indem sie damit das Blut und die Gewebe zersetzen, auch die physiologischen Eigenthümlichkeiten derselben wesentlich modificiren.

Ueber die chemische Natur des Niederschlages welchen Metallsalze in den Lösungen des Albumins hervorbringen, bestanden verschiedene Ansichten. Orfila hielt den Niederschlag, den Quecksilberchlorid mit Albumin erzeugt, für eine Verbindung von Albumin mit Quecksilberchlorür, während Lassaigue ihn als aus Quecksilberchlorid und Albumin zusammengesetzt ansah und Dorevaut darin ein Sesquichlorür des Quecksilbers annehmen zu müssen glaubte. Mulder endlich betrachtete den Niederschlag als ein Quecksilberoxyd-Albuminat.

Mit letztgenannter Ansicht stimmen die Versuche des Verfassers überein. Nach seinen Analysen ist der durch Quecksilbersalze in Albuminlösungen erzeugte Niederschlag nach der Formel  $\text{HgO}, \text{C}^{48}\text{H}^{36}\text{N}^{6}\text{O}^{16}$  zusammengesetzt, der Bleiniederschlag entspricht der Formel  $5\text{PbO}, \text{C}^{48}\text{H}^{36}\text{N}^{6}\text{O}^{16}$ , der Kupferniederschlag ist  $3\text{CuO}, \text{C}^{48}\text{H}^{36}\text{N}^{6}\text{O}^{16}$ , der Silberniederschlag  $2\text{AgO}, \text{C}^{48}\text{H}^{36}\text{N}^{6}\text{O}^{16}$  und der Platinniederschlag  $5\text{PtO}, \text{C}^{48}\text{H}^{36}\text{N}^{6}\text{O}^{16}$ . Alle diese Niederschläge wurden in der Weise dargestellt, dass man die Lösung des Metallsalzes tropfenweise zu der stets im Ueberschuss bleibenden Albuminlösung setzte. Diese Vorsicht ist nothwendig, damit sich dem entstehenden Metalloxyd-Albuminat nicht eine Verbindung des Albumins mit der Säure des betreffenden Salzes beimenigt, was bei Ueberschuss an Albumin nicht geschieht, da das Säure-Albuminat davon leicht gelöst wird und dann durch Auswaschen völlig entfernt werden kann. Der Umstand, dass bei Anwendung verschiedener Salze des gleichen Metalls die Niederschläge stets von gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, spricht ebenfalls für die Richtigkeit der Mulder'schen Ansicht, dass die von Metallsalzen mit Albuminlösungen erzeugten Niederschläge Verbindungen von Albumin mit den Oxyden dieser Metalle sind.

Durch eine andere Versuchsreihe glaubt dann der Verf. auf den dritten Satz erwiesen zu haben, dass nämlich die Beförderung der Metallgifte in das Blut und die Gewebe durch Endosmose unter dem Einfluss der Elektrizität erfolge. Es zeigte sich nämlich, dass wenn Lösungen von Albumin oder Gummi in ein Endosmometer gebracht wurden, durch welches gleichzeitig ein elektrischer Strom in der Weise geleitet wurde, dass die Platinelektroden etwa 5 Millimeter von der trennenden Membran abstanden und seine Richtung vom Wasser des äusseren Gefässes zu der im inneren Gefässe befindlichen Versuchsflüssigkeit ging, ohne Ausnahme eine viel beträchtlichere Menge der genannten Stoffe zum Wasser hinüberwanderte, als wenn unter sonst gleichen Umstän-

den der elektrische Strom fehlte. Selbst Oel, von dem, auch wenn es in Form einer Oelgummiemulsion zur Anwendung kam, ein einfacher Endosmometer keine Spur durch die Membran hindurchging, wanderte unter dem Einfluss des elektrischen Stroms in erkennbarer Menge über, und zwar ganz besonders dann, wenn die Emulsion statt mit Wasser mit einer animalischen Flüssigkeit, z. B. mit Galle bereitet und als trennende Membran die Gallenblase selbst benutzt wurde.

Wenn es nun hiernach ausgemacht erscheint, dass unter dem Einfluss der Elektrizität auch die nicht endosmotischen Substanzen der Endosmose fähig sind und ihr Transport am leichtesten in der Richtung gegen den Strom stattfindet, so hält der Verfasser die Annahme für zulässig, dass auch die Metalloxyd-Albuminate, welche sämmtlich in einem Ueberschuss des Albumins in grösserem oder geringeren Grade löslich sind, ihren Uebergang in das Blut und in die entfernteren Organe durch elektrische Endosmose bewerkstelligen.

Indem sich der Verfasser jetzt dem chemischen Nachweise der Metallgifte zuwendet, bespricht und kritisirt er zunächst die verschiedenen Methoden, welche die Zerstörung der organischen Materien bezwecken, um die Metalle der Erkennung durch chemische Reagentien zugänglich zu machen. Die an denselben gemachten Ausstellungen sind grösstentheils schon öfter hervorgehoben worden und meistens berechtigt. Darin können wir jedoch den Verf. nicht beipflichten, wenn er über die so sehr allgemein angewendete, in ihrer jetzigen Form von Fresenius und Babo herrührende Methode der Zerstörung durch Salzsäure und chloresaures Kali bemerkt, dieselbe setze wirklichen Verlusten an Metallgiften aus, da diese durch die Salzsäure in flüchtige Chlorüre überführt würden. Dass Arsen z. B., wenn es nur von vornherein an chloresaurem Kali nicht fehlt, nicht als Chlorarsen verflüchtigt wird, hat Fresenius längst überzeugend bewiesen. Jedenfalls steht gar nichts im Wege, die Operation in einer mit Vorlage versehenen Retorte auszuführen, was jedem Verluste vorbeugen würde. Begründeter ist der Vorwurf, dass dieses Verfahren keine farblosen Lösungen liefert. In der That enthalten die wenn auch öfters nur weingelb gefärbten Flüssigkeiten, die man nach demselben erhält, noch sehr beträchtliche Mengen organischer Materien und die dann durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erzeugten Niederschläge sind niemals frei von schwefelhaltigen organischen Substanzen, deren vollständige schliessliche Beseitigung oft viel Mühe macht.

Alle diese Uebelstände vermeidet ein vom Verf. neu aufgestelltes und erprobtes Verfahren vollständig, das uns in hohem Grade die Beachtung der Gerichtschemiker zu verdienen scheint. Wenn wir auch der Meinung sind, dass dasselbe nicht in allen Fällen gerichtlicher Expertise anwendbar sein dürfte, so wird es sich doch vielfach nicht nur brauchbar erweisen, sondern um gewisser nicht hoch genug anzuschlagende Vortheile willen den Vor-

zug vor allen älteren Zerstörungsmethoden verdienen. Als Zerstörungsmittel bei diesem neuen Verfahren dient freier Sauerstoff, der durch Zersetzung von chlorsaurem Kali dargestellt wird. Man bringt von der auf Metallgifte zu prüfenden organischen Materie 5 oder 10 Grm. in eine Verbrennungsröhre von schwer schmelzbarem Glase, von der Art, wie sie für die Elementaranalyse benutzt werden. Dieses Rohr schliesst 3 andere gleichfalls schwer schmelzbare Glasröhren ein, welche die Zufuhr des Sauerstoffs bewirken sollen. Die erste derselben öffnet sich kurz vor der verdächtigen Materie, die zweite in der Mitte und die dritte gegen das Ende derselben. Statt dieser drei Röhren kann man sich auch eines einzigen, in passenden Entfernungen von einander mit kleinen Oeffnungen versehenen Rohrs bedienen. Eine Einrichtung dieser Art ist nothwendig, um den Sauerstoff in der ganzen Ausdehnung des Rohrs zu haben. Das Verbrennungrohr wird mit Rauschgold umgeben, damit es sich nicht in der Hitze biegt; unbedeckt bleibt aber die Stelle, wo die organische Materie liegt. Das Gas leitet man, bevor es in das Verbrennungrohr eintritt, durch eine Flasche, welche Schwefelsäure enthält, dann durch ein U förmig gebogenes und mit Bimsteinstücken, die zur Entfernung etwa darin vorhandener Chlorüre vorher ausgeglüht und dann mit Schwefelsäure getränkt wurden, angefülltes Rohr, schliesslich noch durch eine Röhre, die Asbest oder lose Baumwolle einschliesst. Am anderen Ende des Verbrennungsrohrs endlich wird ein Kugelapparat angefügt. Nachdem man die nicht mit Rauschgold bedeckte und von der organischen Materie erfüllte Stelle des Verbrennungsrohrs durch Schirme geschützt hat, erhitzt man die übrigen Theile desselben zum Rothglühen, entfernt nun die Schirme und lässt einen langsamen Strom Sauerstoff eintreten. Der Gasstrom muss ein sehr langsamer sein, da sonst die organische Materie sich entzündet und die Operation fehlschlagen kann. Ausserdem könnte ein zu rascher Strom Theile des Metallgiftes entführen. Sobald man die Zerstörung der organischen Materie für vollständig hält, lässt man den Apparat erkalten, ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Dann nimmt man ihn auseinander und wäscht Verbrennungrohr und Zuleitungsröhren zuerst mit concentrirter kochender Salpetersäure, dann mit dem gleichfalls zum Sieden erhitzten Wasser des vorgelegt gewesenen Kugelapparats. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos und für alle Reactionen geeignet. Sollten Spuren von Kohle in oder an den Röhren hängen geblieben sein, stösst man sie vor dem Ausspülen los und unterwirft sie gleichfalls der Behandlung mit Salpetersäure und Wasser. Derartige Kohle ist stets vollkommen zerreiblich und ertheilt der Flüssigkeit keine Färbung.

Diese Methode besitzt nach dem Verfasser folgende Vorzüge vor den bisher gebräuchlichen: Sie genügt zunächst einer wichtigen Forderung der gerichtlichen Chemie, gestattet nämlich die Möglichkeit, mit sehr kleinen Quantitäten zu arbeiten; denn es ist Regel bei toxikologischen Untersuchungen nicht mehr von den

verdächtigen Materialien zu verwenden, als durchaus nothwendig ist. Alle älteren Zerstörungsmethoden schreiben aber die Verwendung von wenigstens 100 bis 200 Grammen des Untersuchungsobjectes vor, während der Verf. nach seiner Methode gute Resultate mit nur 2 oder 3 Grm. Substanz erhalten hat. Im Ferneren muss der Verlust an Metallgift, wenn die Zerstörung richtig geleitet wurde, bei dieser Methode ganz ausserordentlich gering sein. Endlich besitzt sie den Vorzug grosser Einfachheit.

Der Verf. theilt schliesslich noch eine Reihe von Versuchsergebnissen mit, die die Brauchbarkeit seiner Methode bestätigen.

So gelang ihm die Nachweisung des Kupfers in wenigen Grammen der Leber, sowie des Magens und des Darms eines mit Kupfervitriol vergifteten Hundes, ausserdem in Gemengen verschiedener Nahrungsmittel, selbst wenn das Verhältniss der Kupferverbindung nur  $\frac{1}{40000}$  war. *Blei* wurde constatirt in 10 Grammen einer Mischung von 1 Mgrm. essigsaurem Blei und 50 Grm. Mehl, nachdem daraus mit etwas Gummiwasser ein fester Teig bereitet worden war. Die Auffindung von *Quecksilber* gelang in 8 bis 10 Grm. organischer Materialien oder Eingeweiden vergifteter Thiere, auch wenn nur  $\frac{1}{50000}$  Quecksilbersublimat darin vorhanden war. *Arsen* wurde in Gemengen gefunden, die  $\frac{1}{20000}$  bis  $\frac{1}{50000}$  arseniger Säure enthielten, wobei öfters bis 10 Grm. organischer Materie dem Versuche unterworfen wurde. Ebenso gelang der Nachweis des *Antimons*. Die Behandlung der durch Auswaschen der Verbrennungsröhre mit Salpetersäure und Wasser erhaltenen Lösungen war die gewöhnliche. Sie wurden mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Niederschläge mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und dann in bekannter Weise weiter geprüft. Bezüglich der Nachweisung des Arsens und Antimons im Marsh'schen Apparate schlägt der Verf. eine Modification vor, die als zweckmässig bezeichnet werden muss. Er benutzt als Entwicklungsgefäss eine dreifach tubulirte Flasche. Zwei Oeffnungen haben die gewöhnliche Bestimmung, durch die dritte wird aber eine Communication mit einem Gasometer hergestellt, der reines Wasserstoffgas enthält. Indem man nun in die Entwicklungsflasche etwas Zink und Säure bringt und das gebildete Gas in bekannter Weise auf seine Reinheit prüft, dann auch aus dem Gasometer Wasserstoff einströmen lässt, der natürlich vorher bereits geprüft sein muss, hat man den Vortheil, die Flamme stets in gleicher Stärke unterhalten zu können. Man kann den Gasstrom so reguliren, wie man es für zweckdienlich hält und wie es etwa erforderlich ist, um eine Flamme von 5—6 Millimetern Länge zu erhalten.

3) *Verwendbarkeit des Chloroforms als Lösungs- und Trennungsmittel für giftige Pflanzenstoffe.* — Versuche von J. Nowak (aus d. Wien. akad. Anzeigen 1872. 126. durch Chemisch. Centralbl. 1872. 536) führten dem freilich in der Hauptsache bekannten Resultate, dass das Chloroform aus alkalisch gemachten Lösungen die folgenden Pflanzenstoffe rasch und vollständig schon



in der Kälte aufnimmt: Strychnin, Chinin, Chinidin, Chinchonin, Caffein, Theobromin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Veratrin, Physostigmin, Narcotin, Codein, Thebain, Nicotin und Coniin. Etwas langsamer werden Brucin, Colchicin und Papaverin, erst in der Wärme Sabadillin und nur in geringer Menge Narcein aus alkalischer Lösung aufgenommen. Pikrotoxin geht weit leichter aus saurer als aus alkalischer Lösung in Chloroform über, während Morphin und Solanin weder sauren noch alkalischen Lösungen durch Chloroform entzogen werden.

Es zeigte sich dann weiter, dass alle jene aus alkalischen Flüssigkeiten vom Chloroform aufgenommenen Stoffe demselben durch mehrmaliges Schütteln mit angesäuertem Wasser wieder entzogen werden können, dass dabei aber fremdartige fettige oder sonstige Beimengungen im Chloroform zurückbleiben.

Versuche, bei denen gewogene Mengen verschiedener Pflanzengifte mit zweckmässig gewählten Leichentheilen vermengt und dann in der angedeuteten Weise aufgesucht wurden, ergaben, dass öfters die ganze Menge, meistens wenigstens der grösste Theil des zugesetzten Giftes wiedergefunden wurde. Die Resultate befriedigten aber insbesondere noch wegen des hohen Grades von Reinheit, welche die aus dem Chloroform abgeschiedenen Substanzen zeigten, so dass dieselben sofort den Identitätsreactionen unterworfen werden konnten.

4) *Nachweis der Alkaloide.* — Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand (vergl. dies. Jahresh. f. 1870. p. 621) macht Hager (Pharmaceut. Centrhal. 1871. 433—441) die weitere Mittheilung, dass die Behauptung, *Solanin* werde von *Pikrinsäure* nicht gefällt, nur von der neutralen und sehr schwach sauren Lösung gelte, da auf weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure ein stark gelber Niederschlag entstehe. Etwas Aehnliches gilt von dem Verhalten der *Gerbsäure* gegen Solanin. Während in neutralen nicht zu verdünnten Solaninlösungen durch Gerbsäure nur sehr langsam ein Niederschlag entsteht und sich obendrein im Ueberschuss des Fällungsmittels ungemein leicht wieder löst, erhält man, wenn zuvor mit Schwefelsäure angesäuert wurde, sofort einen starken weissen Niederschlag von Solanintannat. Der Niederschlag, den *Natronphosphormolybdünat* in Solaninlösungen erzeugt, wird von überschüssigem Ammoniak nicht blau gefärbt, vielmehr sammelt sich am Boden der farblosen ammoniakalischen Flüssigkeit ein weisser flockiger Bodensatz. Wird jedoch die stark saure Solaninlösung mehrere Stunden mit Braunsteinpulver macerirt, so giebt das farblose Filtrat mit dem genannten Reagens einen Niederschlag, der sich mit überschüssigem Ammoniak zum Theil blau löst, theils blau absetzt. *Gold-* und *Silbersalze* werden durch Solanin nach Hager nicht reducirt.

Auch die Angaben, dass in *Colchicinlösungen* *Pikrinsäure*, *Kaliumquecksilberchlorid* und *Kaliumkadmiumjodid* keine Fällungen bewirken, gelten nach Hager nur für neutrale Lösungen;

denn in mit Schwefelsäure versetzten Colchicinlösungen geben alle drei Reagentien starke Niederschläge, von denen das Pikrat rasch zusammenbäckt und sich harzartig an die Gefässwandungen setzt. Der Niederschlag, den *Phosphormolybdänsäure* mit Colchicinlösungen hervorbringt, löst sich in überschüssigem Ammoniak fast farblos und nur bei Gegenwart von etwas Colchicin ist die Lösung schwach bläulich. Macerirt man Colchicinlösung einen halben Tag mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so erhält man ein tief gelbes Filtrat, das mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, in Ammoniak nur theilweise aber mit gesättigt blauer Farbe löslichen Niederschlag giebt. *Gerbsäure* erzeugt in neutraler oder schwach saurer Colchicinlösung einen weisslichen oder gelblich-weissen, käsigen Niederschlag, der in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich, dagegen leicht löslich in verdünnter Essigsäure ist.

Ein neues Alkaloidreagens ist nach Hager *Carbolsäure* oder *Phenolwasser*. Es wird durch kräftiges Schütteln von 6 Th. reiner Carbolsäure mit 100 Th. kaltem Wasser und Filtriren der Lösung bereitet. In neutralen oder schwach sauren *Colchicinlösungen* erzeugt Phenolwasser eine starke weisse Trübung, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. *Nicotin* giebt in völlig säurefreien Lösungen eine gleich starke Trübung mit Phenolwasser, *Coniin* unter gleichen Verhältnissen nur eine schwache Trübung, die durch Gegenwart von nur einer Spur freier Säure ganz verhindert wird. Dagegen wird *Digitalin* nur in sehr schwach schwefelsaurer, nicht in säurefreier Lösung durch Phenolwasser getrübt.

---

## I. Namen-Register.

- |                      |                       |                            |
|----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Ackermann 602        | Bigelow 236 569       | Buyon 70                   |
| Allchin 186          | Biltz 255—264         | Byasson 427. 560. 579.     |
| Allen 529            | Binn 623              | 584                        |
| Amory 585            | Bird 569              | Tabasse 570                |
| Andant 549           | Blaser 360. 440. 632  | Cahours 471                |
| Andoque 537          | Blatin 617            | Calvert 306. 609           |
| Andrée 531           | Bliss 70              | Campbell 81                |
| Ankum 594            | Blondlot 424          | Carius 244                 |
| Appun 597            | Bock 405              | Caro 318                   |
| Archold 308          | Bode 6                | Caroz 316                  |
| Artus 5 303          | Boehm 552. 602. 624   | Carville 615               |
| Ascherson 7          | Boehnke-Reich 384     | Caspari 628                |
| Ashmead 618          | Böttger 244. 425. 452 | Cecelsky 513               |
| Athenstedt 322       | Boillot 247.          | Chaffers 569               |
| Attfield 4. 186. 515 | Boldt 535             | Champion 473               |
| Aubert 85. 621.      | Bolley 85             | Chase 294                  |
| Bailey 564. 600      | Bouchardat 403        | Chauvet 49                 |
| Baillon 48. 615      | Boudet 604            | Chevallier 529             |
| Balard 424           | Bouchut 637           | Chevreul 424               |
| Balfour 93           | Bourgoin 211. 453     | Church 471                 |
| Bamberger 547        | Boussingault 223. 523 | Clemens 612                |
| Bannow 324           | Bouvier 565           | Clermont 344               |
| Barbier 462          | Brabender 529         | Cloez 238                  |
| Bardy 435            | Brand 522             | Cloves 322                 |
| Barkhausen 481. 503  | Brandis 107           | Cohn 534                   |
| Bastelaer 550        | Braun 475. 554        | Cooke 208. 228. 237        |
| Battmann 574         | Brejcha 330           | Cooley 3. 4                |
| Baudrimont 113       | Bresgen 560           | Cooper 411                 |
| Baur 459             | Brimmeyer 533         | Coster 3. 399              |
| Bayer 507            | Brignet 618           | Couper 568                 |
| Beale 395            | Brittner 16           | Cross 532                  |
| Beasley 3            | Broughton 98. 107     | Dabry 48                   |
| Bechtinger 443       | Brown 533             | Dammer 6. 10               |
| Bedall 4. 6. 222     | Brunnel 200           | Davies 308                 |
| Beilstein 346        | Brunning 610          | Desaga 531                 |
| Bellini 542          | Branton 602           | Destrugge 70               |
| Bender 5             | Buchner 3. 148        | Dickson 189                |
| Bentley 4            | Büchner 635           | Diday 570                  |
| Berghman 570         | Bu falini 614         | Diez 265                   |
| Bergman 553          | Bühlingen 532         | Djurberg 618               |
| Bergsten 635         | Buignet 603           | Dobie 624                  |
| Bernhardi 534        | Buisson 5             | Donath 406                 |
| Berthelot 424        | Burnside 361          | Dorvault 3                 |
| Le Beuf 330          | Burnetyn 418          | Dougall 584. 599. 633. 636 |
| Bickel 536           | Burton 6              | Dragendorff 6. 11. 142.    |
| Biel 373             | Busey 571             | 213. 232. 248. 311.        |
| Bier 536             | Buttin 3              | 313. 484                   |

- Draper** 556  
**Duckworth** 515  
**Dumas** 422  
**Dumonpallier** 573  
**Dumontpelier** 276  
**Dupré** 567  
**Duquesnel** 6. 155. 355. 456.  
**Dusart** 435  
**Egeling** 351  
**Ekin** 328  
**Enders** 18. 226. 240. 491 518  
**Enz** 482  
**Erdmann** 5  
**Facilides** 252. 441. 482  
**Falk** 377. 567. 628. 637  
**Falieres** 274. 288  
**Ferrand** 5  
**Ferraro** 5  
**Ferriere** 278  
**Ficinus** 570  
**Fillioli** 537  
**Fischer** 6. 511. 561  
**Fittig** 471  
**Fleck** 809  
**Fleischer** 318  
**Flückiger** 20. 47. 50. 129. 132. 140. 148. 161. 195. 205. 207. 215. 287. 351. 353. 368. 467. 626  
**Forbes** 484  
**Forssmann** 597  
**Franz** 276. 295. 296. 299. 300. 318. 319. 320.  
**Fraser** 614  
**Fremy** 424  
**Fresenius** 6  
**Friedt** 5. 876  
**Fuentes** 71  
**Gädicke** 532  
**Gaertner** 532  
**Gaffard** 6  
**Galer** 560  
**Garrod** 561  
**Gegerfeldt** 404  
**Gehe et C.** 187. 484  
**Geheeb** 225  
**Geith** 7  
**Gellhorn** 579  
**Geuns** 594  
**Gianuzzi** 614  
**Gibson** 230  
**Giraudeau** 48  
**Giscaro** 608  
**Gladstone** 200. 218. 449. 458. 455. 456. 457. 459. 461.  
**Glaesner** 412. 431  
**Glaser** 474  
**Godeffroy** 5. 498  
**Goeppert** 137  
**Goeze** 114  
**Goldschmidt** 329  
**Gomes** 114  
**v. Gorkom** 98  
**v. Gorup-Besanez** 204. 215. 246  
**Goullon** 5  
**Grachow** 7  
**Graebe** 474  
**Graeger** 144. 218. 316. 337. 525  
**Graves** 635  
**Green** 230. 569  
**Greiff** 474  
**Grell** 242  
**Griessmayer** 6. 348. 398.  
**Groves** 24. 186  
**Gubler** 603  
**Guignet** 238  
**Guyochin** 618  
**Guldenstäden** Egeling 351  
**Gustin** 562  
**Guyot** 407  
**Haan** 402  
**Haarmann** 6. 43  
**Haase** 85. 621  
**Habedank** 275  
**Hager** 3. 12. 25. 216. 244. 251. 264. 266. 281. 293. 320. 349. 420. 435. 442. 478. 487. 493. 497. 508. 520. 529. 530. 531—533. 536. 558. 646  
**Hager & Schädler** 536  
**Hamburg** 466  
**Hampe** 21  
**Hanbury** 24. 41. 134. 140. 461  
**Hardy** 276. 408. 573.  
**Harley** 591  
**Harrison** 608  
**Hasenclever** 250  
**Hasselt** 621  
**Haward** 568  
**Heerlein** 7  
**Heger** 531. 532  
**Heideprim** 464  
**Heimhilger** 148  
**Heinrich** 531  
**Heintz** 186. 193. 242. 289  
**Hellmann** 7  
**Henkel** 12  
**Henniger** 404  
**Henschen** 378  
**Herreshof** 264  
**Hermanns** 564  
**Hesse** 119. 164—183  
**Heubel** 610  
**Heyder** 279  
**Hirsch** 4. 484. 556  
**Hirschberg** 479. 480. 520. 521. 525  
**Histedt** 454  
**Hock** 405  
**Hoepner** 243  
**Hohenacker** 5  
**Hollis** 562  
**Homolle** 602—608.  
**Hoorn** 322  
**Hoppe-Seyler** 229. 400. 588  
**Hornig** 535  
**Horsin-Déon** 304  
**Houghton** 615  
**Houzeau** 243  
**Howard** 95. 96. 103. 112. 114. 115  
**Hughson** 593  
**Husemann, A.** 538  
**Husemann, Th.** 476. 532. 586. 588  
**Jackson** 25  
**Jacobi** 537  
**Jacobsen** 561  
**Jacoby** 537  
**Jaeger** 11  
**Jandous** 321  
**Jaspers** 535  
**Jeffries** 568  
**Jehn** 283. 331  
**Jobst** 102. 104. 187. 189. 355  
**Jørgensen** 7. 84  
**Jolly** 572  
**Jones** 568  
**Jonata** 493  
**Iruquierdo** 8.  
**Jungfleisch** 348  
**Mallenberg** 532  
**Kaufmann** 142  
**Keene** 70  
**Kemper** 206  
**Kennedy** 14. 42  
**Kerner** 121. 370  
**Kersch** 561  
**King** 87. 113. 340  
**Kirchmann** 329. 500  
**Kirn** 577  
**Kletzinsky** 523. 537  
**Klinger** 7  
**Klippel** 535  
**Knop** 18  
**Kobligk** 7  
**Koch** 534  
**Koehler** 5. 10. 462. 546. 548. 629  
**Köhler, R.** 589  
**Kohlmann** 477

- Kolb 268. 307. 539  
 Kolbe 4  
 Koller 210  
 Kossatz 541  
 Koster 276  
 Kostka 327  
 Kraemer 324  
 Kraetke 535  
 Kraft 535  
 Kranier 537  
 Krannich 534  
 Kraus 201. 272  
 Krebs 241  
 Kremer 244  
 Kroll 241  
 Kröll 237  
 Krötke 527  
 Küster 532  
 Kuhlberg 347  
 Kuhr 536  
 Kurrer 570  
 Lambert 545  
 Landerer 295  
 Langgaard 583  
 Langenbeek 137. 529  
 Laubenheimer 45  
 Laurent 364  
 Laux 7  
 Lefort 66. 362  
 Lender 241  
 Lengiel 533  
 Lentner 35. 143  
 Leriche 229  
 Lesser 532  
 Lessington 535  
 Leuchs 339. 452  
 Levie 619  
 Levy 207  
 Liebermann 342  
 Liebich 509  
 Liebig 434. 499  
 Lieventhal 201  
 Limousin 297  
 Lindemann 8  
 Linnemann 404  
 Loeb 631  
 Löwe 5  
 Lordereau 553  
 Lowd 443  
 Lubanski 570  
 Ludwig 17. 22. 86. 161. 223  
 243. 244. 402. 412. 417  
 Lundblad 559  
 Lunkensbein 556  
 Machet 479  
 Mahame 549  
 Märker 400  
 Mäurer 4  
 Maisch 13. 25. 70. 159.  
 206. 236. 444. 466. 491  
 Makintoch 563  
 Maltzan 600  
 Maly 43  
 Manno 537  
 Marais 113  
 Marchi 555  
 de Marco 549  
 Marrotte 603  
 Marshall 569  
 Martin 331  
 Martino 609  
 Martius 585  
 Marvand 565  
 Maschka 563. 575  
 Masing 386  
 v. Massenback 4  
 Massul 586  
 Masters 86  
 Matthaeyi 535  
 Matthiessen 361  
 Maurer 598  
 Mayer 559  
 Mayet 601  
 Medhurst 202  
 Mehmed-Aly-Bey 601  
 Mehu 8  
 Meikle 617  
 Melckebeke 284 501  
 Melsens 422  
 Merck 192. 313. 364. 634  
 Merget 560  
 Meschter 623  
 M'Evoy 616  
 Meyer 602  
 Michel 530  
 Miller 184  
 Mirus 512  
 Mitchell 396  
 Mix 534  
 Moens 101  
 Moerz 631  
 Mohr 3  
 Monckhofen 397  
 Moore 612. 616  
 Morawski 275  
 Morgan 568  
 Morson 466  
 Moschini 418  
 Mosler 591  
 M'Ray 574  
 Müller 6. 22. 115. 122.  
 311. 522. 526  
 Mylius 199  
 Nachtmann 227  
 Nager 541  
 Nativelle 381  
 Nestle 535  
 Neubauer 6. 11. 434  
 Neumann 48  
 Nöschel 296  
 Nowak 645  
 Ollier 592  
 Oppenheim 442  
 Opwyrd 3  
 Oré 581  
 Orlein 536  
 Oster 265. 506  
 Osterbind 6  
 Otis 632  
 Oudemanns 350. 375.  
 Paehler 488  
 Palm 20. 230. 237  
 Papillon 565  
 Parsons 609  
 Pasteur 6. 424. 432  
 Paterno 431  
 Patrouillard 595  
 Pelly 189  
 Pelman 573  
 v. Pelt 324  
 Pereiro 4  
 Peschier 529  
 Petit 424  
 Petrini 628  
 Petzholdt 44  
 Peugnet 598  
 Pfeiffer 528. 529  
 Phillips 528  
 Picot 565  
 Pinner 5  
 Piper 529  
 Pisati 431  
 Plugge 593  
 Pocklington 24. 26. 31.  
 35. 40. 41. 42. 49. 54.  
 55. 58. 63. 65. 68. 69.  
 94. 144. 145. 147. 159.  
 160. 194  
 Poggiale 288  
 Pohl 249  
 Polailon 615  
 Ponset 592  
 Posado-Arando 94  
 Prinvalet 299  
 Procter 236  
 Prümers 333  
 Prunac 608  
 Puscher 417  
 Quehl 529  
 Rabow 565  
 Rabuteau 565. 618. 627.  
 637  
 Radius 330. 514  
 Radlauer 242  
 Radikofer 148  
 Radziejewski 558  
 Rammel 29  
 Range 509  
 Raoult 400  
 Redeke 532

- Redlinger 536  
 Redwood 186  
 Reichardt 6  
 Reichel 534  
 Reichenbach 82  
 Reinsch 346  
 Remington 272. 506  
 Rendu 594  
 Renard 419  
 Renzi 506  
 Rheinbott 399  
 Rbien 283. 450  
 Rice 328  
 Richardson 57  
 Richter 4. 7  
 Riemsch 565  
 Ringer, Sidney 542  
 Ridpping 386  
 Ritsio 534  
 Ritthausen 6. 16  
 Rix 534  
 Robbins 70  
 Rodet 5  
 Rodgers 610  
 Rözl 82  
 Romensky 571  
 Romer 525  
 Rommelaere 545  
 Roques 562  
 Rosales 4  
 Rosenbach 594  
 Rosenberg 486  
 Roth 7  
 Rothe 586  
 Rothenhäusler 514  
 Rother 484. 500  
 Roucher 409. 604.  
 Royer 535  
 Rump 293  
 Ruprecht 8  
 Salkowski 586  
 Salzer 502  
 Samelsohn 560  
 Sandström 465  
 Sansom 516  
 Sargeant 114  
 Saunders 458  
 Savignac 510  
 Sayre 341  
 Schacht 126. 535  
 Schaedler 437  
 Schädler 533—536  
 Schäfer 552  
 Schär 455.  
 Scheffer 101. 387  
 Scheibler 399. 401  
 Scheitz 223. 412  
 Schering 322. 338. 359.  
 398. 435  
 Schiff 352  
 Schifferdecker 551  
 Schinnerer 275  
 Schlagdenhaufen 6  
 Schleicher 341  
 Schmidt 3. 46. 161. 210.  
 228  
 Schneider 229. 352. 353.  
 501  
 Schrader 192. 214  
 Schrage 198  
 Schroeter 576  
 Schrott 70. 553. 560. 595.  
 598. 612. 618. 621. 623.  
 625. 637  
 Schubert 5  
 Schüle 577  
 Schulze 400  
 Schwabe 3  
 Schwalbe 519  
 Schwarzlose 533  
 Schweikert 512  
 Scott 122. 301. 536  
 Sée 565  
 Selle 536  
 Sendner 4  
 Sestini 276. 418  
 Shryock 510  
 Shuttleworth 458  
 Siebert 356  
 Sillimann 411  
 Simmonds 58. 188. 237.  
 527  
 Slugg 527  
 Smith 527. 569  
 Sommer 341  
 Sonnenschein 243  
 Soret 243  
 Soubeiran 47  
 Spirgatis 218. 230  
 Springmühl 555  
 Stadel 11. 429  
 Stas 268  
 Steiger 5  
 Stein 362  
 Steininger 595  
 Stevenson 545. 596. 609  
 Stocker 529  
 Stromeyer 490  
 Strumpf 4  
 Studer 148  
 Surrouille 549  
 Suter-Naer 519  
 Taylor 591  
 Tejsmann 101  
 Thein 7  
 Thiebaud 210  
 Tidy 584. 600. 618  
 Tiedemann 531  
 Tilden 27. 186  
 Tillaux 592  
 Tissandier 316  
 Tissier 421  
 Tollens 404  
 Tommasi 323  
 Tonossi 535  
 Trall 6  
 Trembly 403  
 Triana 5. 69  
 Trier 8  
 Turner 617  
 Ullersperger 22. 115. 236.  
 - 332  
 Uloth 70  
 Ulrich 5  
 Unthank 590  
 Urban 521  
 Wady 533  
 V. d. Velde 501  
 Verrier 424  
 Verryken 639  
 Versmann 310  
 Verwaest 3  
 Vesper 535  
 Viennois 592  
 Vilain 534  
 Villard 601  
 Vincent 215  
 Völckel 471  
 Vogel 6. 7. 11. 201. 248.  
 Vogl 5. 9. 70. 92. 404.  
 Vogt 425  
 Vorwerck 7  
 De Vry 102. 121. 122. 126.  
 209. 278  
 Vuafart 478  
 Vulpian 603. 618  
 Vulpins 70. 334. 515.  
 Waage 551  
 Waldmann 244  
 Waldschütz 321. 507  
 Wallach 345. 428  
 Wanklyn 271  
 Wartmann 624  
 Watson 576  
 Wayne 203  
 Wegner 552  
 Weidl 352  
 Wenzell 17. 44. 417  
 Weppen 5. 9. 31.  
 Weselsky 26  
 Westfeld 636  
 V. d. Weyde 341  
 Wichelhaus 440  
 Widal 603  
 Widmer 534  
 Wiesner 238  
 Wilder 341  
 Williams 186. 376. 467  
 Willkomm 5. 56  
 Winter 184

- |                          |                |                       |
|--------------------------|----------------|-----------------------|
| Wittstein 249. 257. 299. | Würthner 235   | Zenoffsky 63. 87. 141 |
| 529                      | Wurtz 424. 425 | 150 350               |
| Wolff 532. 535           | Wutscher 596   | Zimmermann 310. 533   |
| Wolters 431              | Zanetti 8      | Zotta 404             |
| Wortly 533               | Zeidler 533    | Zuelzer 474.          |
| Wright 371               |                |                       |

## Sach-Register.

- Allshuar 231  
 Alchall 230.  
 Abieten 44  
 Abietineen 43  
 Abietinsäure 44  
 Absinthol 457  
 Abulgarr 231  
 Abullass 231  
 Acacia Verek 217  
 Aceta medicata 476  
 Acetum aromaticum 476  
   „ crudum 340  
   „ pyrolignosum 342  
 Acidum aceticum 340  
   „ arsenicosum 552  
   „ benzoicum 346  
   „ carbolicum 435. 442. 469. 586—  
     592  
   „ cyanicum 586  
   „ gallotannicum 348  
   „ hydrocyanatum 585. 638  
   „ muriaticum 264. 541  
   „ nitricum 545  
   „ oxalicum 275. 584  
   „ sulphuricum 250  
   „ tartaricum 347  
   „ trichloraceticum 344  
 Aconitin 150. 365. 624. 638  
 Aconitum Lycoctonum 625  
   „ Napellus etc. 150—159. 231. 624  
 Adams Patent composition 599  
 Aether anæstheticus 429  
   „ sulphuricus 425. 568  
 Aetherische Oele 449  
 Aethyl-Alkohol 424. 565  
 Aethylchlorür 428  
 Aethylidenchlorid 431  
 Aethylo-Hydrargyrum chloratum 333  
 Aethylsublimat 333  
 Absentin 230  
 Aftinum 231  
 Agropyrum repens 22  
 Ailanthus glandulosa 623  
 Akal kara 233  
 Akura kara 231  
 Albuminose 392  
 Alchornin 213  
 Aleurites laccifera 208  
 Algen 20  
 Alizarin 85  
 Alja 231  
 Alkalimetalle 564  
 Alkaloide, Nachweis ders. 645  
 Alkohole 396. 565  
   „ einatomige 420  
 Alkornoque-Rinde 213  
 Aloe, Sorten davon 26—31  
 Aloeextract 30  
 Aloeharz 30  
 Aloeholz 213  
 Aloe vulgaris 26  
 Aloexylon Agallochum 213  
 Aloin 29  
 Alorcinsäure 26  
 Aluminium chloratum 309  
 Ameisensäure-Aether 572  
 American Pills 535  
 Ammoniakverbindungen, Verhalten  
   im Organismus 542  
 Amomeen 40  
 Amomum angustifolium etc. 41  
 Ampelideen 204  
 Ampelopsis hederacea 204  
 Amygdalae amarae 636  
 Amygdalin 237 378  
 Amygdalus communis 213  
 Amylnitrit 573 639  
 Amylum 395  
 Andropogon pachnodes 461  
 Andschabar 230  
 Anilinfarbe 555  
 Ansarult 231  
 Anschirr 231  
 Antagonismus verschiedener Gifte 637  
 Antimonverbindungen 558—560  
 Antimonblau 523  
 Antispasmodischer Syrup 531  
 Apchall 235  
 Apis mellifica 228  
 Apocodein 361  
 Apomorphinum 356. 629  
   „ muriaticum 359 629  
 Aqua Amygdalarum am. conc. 276  
   „ Aurantii florum 478  
   „ chlorata 252  
   „ fontana 248  
   „ Laurocerasi 280  
   „ nivalis 248  
   „ oxygenata 241  
   „ ozonata 241  
   „ Rosarum 479  
 Aquæ medicatae, Bereitung 477





- Cera flava 406  
 „ japonica 409  
 Ceratum Cetacei album 479  
 Ceresin 409  
 Cerussa alba 324  
 Chabi Belisan 231  
 Chairu 231  
 Chalbu pachud 231  
 Chapelosa 231  
 Chapnill goor 231  
 Chappi chisre 231  
 Chapul muljuc 231  
 Chapu salaem 231  
 Charta nitrata 479  
 Chatmi 230  
 Chebenill 231  
 Chelerythrin 625  
 Chilba dona 234  
 Chinabäume 95  
 „ Classification derselben 98. 112  
 „ Cultur derselben 98—115  
 China alba de Payta 132  
 „ cuprea 128  
 „ de Carthagera rosea 97  
 „ de Maracaibo 95  
 „ pheudoregia 97  
 „ rubra *Mutis* 98  
 Chinabasen, Bestimmung ders. 122  
 „ Beschreibung derselben 128  
 „ Sitz derselben 122  
 „ Trennung derselben 126  
 „ Vorkommen derselben 121  
 Chinamin 119  
 Chinarinden, Bestandtheile 115  
 Chinicin 115  
 Chinilin 117  
 Chinin 368  
 Chininum gallicum 618  
 „ sulphuricum 373  
 „ tannicum 618  
 Chinoidin 618  
 Chinovatin 121  
 Chlor 270  
 Chloräthyliden 428. 431  
 Chloral 425. 574—582. 617. 638  
 Chloralharstoff 588  
 Chloral-sulphhydrat 427. 584  
 Chloraluminium 309  
 „ Wadding s. Wool 310  
 Chloranil 572  
 Chloretum hydrargyrosus 334  
 Chloralkalium 564  
 Chloralkali 263. 306  
 Chloronatrium 564  
 Chloroform 434. 569  
 Chlorwasser 252  
 Chlorwasserstoff 264  
 Chojjundschill 231  
 Chrysaminsäure 27  
 Chrysophanin 211  
 Chrysophansäure 211  
 Chudi bulissan 231  
 Chumi cheraubat 131  
 Churrfel 231  
 Cigarrenspitzen, bleihaltige 561  
 Cinchona carabajensis 96  
 „ Pahudiana 96  
 „ rosulenta 96  
 „ tucujensis 95  
 Cinchonin 375  
 Cinchonin 118  
 Cinnamomum aromaticum 50  
 Cissampelos Pareira 145  
 Citras Ferri et Chinini 619  
 Citronellol 457  
 Citronen 210  
 Citrullus Colocynthis 195  
 Cochlearia armoracia 194  
 Codamin 176  
 Codein 361. 627. 629  
 Coerulignon 342  
 Coffea arabica 85. 621  
 Coffein 621  
 Colchicum autumnale 31  
 Collodium, Formen davon 396  
 Combi-Pfeilgift 614  
 Condurango 69. 611  
 Coniferin 43  
 Coniferegin 44  
 Coniin 141. 352  
 Conium maculatum 141. 623  
 Convolvulus orizabensis 58  
 „ Purga 58  
 „ Scammonia 58  
 Coptis trifolia 148  
 Cormus Colchici 31  
 Cortex Alcornoque 213  
 „ Gonolobi Cundurangi 73  
 Cortices Chinae javanici 102—107.  
 Coryzarium 522  
 Crassulaceen 199  
 Crocus sativus 25  
 Crotonchloral 638  
 Crotonöl 601  
 Croupplaster 528  
 Cruciferen 194  
 Cryptopin 171  
 Cucurbitaceen 195  
 Cundurango 69. 611  
 Cupressus thyoides 600  
 Curare 618. 638  
 Cuprum sulfuricum 563  
 Curfa 233:  
 Cyanetum ferrico-kalicum 283  
 „ ferroso-kalicum 281  
 Cyansäure 586  
 Cymol 461  
 Cymolwasserstoff 461  
 Cypripedium pubescens etc. 159  
 Darduni 230  
 Datura Stramonium 610  
 Dehuwani 231

- Decoctum Salep 480  
 Delphinin 148  
 Delphinium officinale 148  
 Dextrin 398  
 Dichlorhydrin 572  
 Digitalin, Arten davon 381  
 Digitalis und Digitalin 602—608  
 Digitin 382  
 Dolden 141  
 Dolltschün 231  
 Dorü fill fill 231  
 Droguen, nordamerikanische 236  
 Drumastisch akrabi 231  
 Dryadeen 222  
 Dschadwarr 231  
 Dschauschirr 231  
 Dschause bawo 234  
 Dschauss 231  
 Dschuwani 231  
 Dsschaball 231  
 Dugong Oil 422  
 Dulcit 403  
 Dulcitamin 404  
 Eau capillaire progressive 533  
 Eau de Quinine 531  
 Ecbolin 17  
 Eisen, Präparate davon 311—321  
 „ in vegetabilischen und thieri-  
 schen Substanzen 523  
 Elettaria Cardamomum 42  
 Elixir für sexuelle Schwäche 531  
 „ of life Bitter 532  
 Emetin 87  
 Emplastra extensa 480  
 Emplastrum adhaesivum extensum 482  
 „ adhaesivum fluidum 482  
 „ Cantharidum 483  
 „ fuscum 488  
 „ Lithargyri simplex et comp. 327  
 Emulsionen 489  
 Epilepsiemittel 537  
 Equatoria garciniana 71  
 Erasin 44  
 Ergotin 17  
 Essig 340  
 Essigsäure 340  
 Essigsäure-Gährung 341  
 Eucalyptin 200  
 Eucalyptus globulus 200  
 Euphorbiaceae 601  
 Euryangium Sumbul 142  
 Extracta, Selbstbereitung 489  
 Extracta aquoso-spirituosa 491  
 „ narcotica sicca 490  
 Extractum Absinthii 491  
 „ Carnis 498  
 „ Castaneae vescae fol. 191  
 „ Ipecacuanhae saccharatum 492  
 „ Malti 498  
 „ Opii 193  
 „ Ratanhae 492  
 Fabriken in China, Producte dersel-  
 ben 527  
 Farandaen muschk 230  
 Farben und Farbstoffe 527  
 Farrn 21  
 Feigen 46  
 Ferro-Ammonium sulphuric. 316. 318  
 Ferro-Natron sulphuricum 316  
 Ferrum aceticum in lamellis 320  
 „ dialysatum 313  
 „ Nitricum 319  
 „ oxydulatum purum 316  
 „ reductum 311  
 „ sesquichloratum etc. 320. 564  
 „ sulphuricum oxydul. cryst. 316  
 „ sulphuricum oxydatum 318  
 Fette 405  
 Fette Oele 412  
 Fill Fill mujan 231  
 Findue 231  
 Flechten 18  
 Flechtenmittel 534  
 Fleischextract 598  
 Flores Brayerae s. kosso 222  
 „ Cinae 56  
 Flüchtige Oele, Classification 449  
 „ „ Prüfung a. Alkohol 452  
 „ „ „ auf fette Oele 450  
 „ „ „ auf Wasser 452  
 Fruchtzucker 400  
 Früchte 527  
 Fungi 596  
 Galene-Einspritzung 533  
 Galilaei Kabuli 231  
 „ Saint Gui 231  
 „ Sort 231  
 Galläpfel, Bucharische 237  
 Gallusgerbsäure 348  
 Gandno 231  
 Ganti Bashfon 231  
 Gaussebon 231  
 Geheimmittel 528  
 Gentiana lutea 68  
 Geraniumöl 461  
 Geschlechtskranken-Hülfe 534  
 Gesundheits-Speise-Gewürz 532  
 Gewichte 239  
 Glycerin 404  
 Gofaess 231  
 Goldchlorür 339  
 Goldzwirn 148  
 Gonolobus Cundurango 69. 611  
 Gorukün 231  
 Goschna 233  
 Gossypium fulminans 396  
 „ herbaceum 203  
 Gout and Rheumatic Pills 532  
 Gramineen 22. 596  
 Guarana 376  
 Guaranapulver 522  
 Guaranin 376

- Gudicham 231  
 Guläl 238  
 Guli surch 231  
 Gulli Chairu 235  
 Gulnar 231  
 Gummi arabicum 217  
 Gummilösung, Schimmelbildung 525  
 Gummisäure 217  
 Gypsum ustum 301  
 Haar-Conservirungs-Pomade 533  
 Haardung 529  
 Haarfärbetinctur 535  
 Haar-Restorer 529  
 Habbu Nil 234  
 Haemorrhoidenpulver 535  
 Hagenia abyssinica 222  
 Halilaei Sard 233  
 „ Sin 233  
 Harnstoff 377. 637  
 Haschisch 600  
 Hausschwammmittel 534. 535  
 Hefe 422  
 Heftpflastersparadrap 487  
 Hegersalbe 532  
 Heilstein 532  
 Helenium tenuifolium etc. 236  
 Herba Belladonnae 66  
 Holzessig 342  
 Honig 402  
 Hopfen 47  
 Hydrargyrum bichloratum 560  
 „ chloratum mite 334  
 „ elainicum 332  
 „ metallicum 329  
 „ oxydatum rubrum 331  
 Hydrocoerulignon 343  
 Hydrocotarnin 181. 628  
 Hydrogenium 248  
 Hyosyamin 364  
 Jantac schakarr 231  
 Jateorrhiza Calumbo 144  
 Jervasäure 31  
 Jervin 598. 599  
 Igasurin 84  
 Igir 234  
 Ilex Cassine 206  
 Ingber 40  
 Injection 533. 535  
 Jodetum hydrargyrico-Morphini 336  
 „ kalicum 284. 542  
 Jodexanthem 542  
 Jodkalium 284. 542  
 Jodum purum 268  
 Jodüre, lösliche 273  
 Ipecacuanha de Costa Rica 92  
 Iris florentina etc. 24  
 Ispaghul 233  
 Jugendspiegel 534  
 Juglans cinerea 210  
 „ regia 210  
 Juglanssäure 210  
 Juniperus Sabina 600  
 Jus pro infantibus 494  
 Laboba 231  
 „ Dahauwo 235  
 Kaiserbalsam 533  
 Kali bioxalicum 296  
 „ nitricum 564  
 „ oxalicum 295  
 „ sulphuricum 295  
 „ tetraoxalicum 296  
 Kalium chloratum 564  
 Kaliumeisencyanid 283  
 Kaliumeisencyanür 282  
 Kaljin 231  
 Kamala 207  
 Kanapscha 231. 234  
 Kandurr 231  
 Kantiger 231  
 Kapnarr 231  
 Karawitsch 230  
 Karenful 231  
 Kasuss 231  
 Katschul 234  
 Kindermehl 535  
 Kino-Arten 205  
 Kirschchlorbeerwasser 280  
 Kisill Joussuruk 233  
 Kitt für Gypsmarmor 521  
 Kleesalz 296  
 Königstrank 537  
 Kohlendunst 565  
 Kohlensuperchlorid 276  
 Koloquinten 195  
 Koriba 231  
 Kossoblüthen 222  
 Koussin etc. 222  
 Kowki Derja 231  
 Kräuterthee, amerikanischer 536  
 Krameria triandra 160  
 Krampfmittel für Säuglinge 533  
 Krampf- und Tobsuchtsmittel 534  
 Krankenheil 536  
 Kreosot 442. 466  
 Kuenki schirin 231  
 Kumis 519  
 Kumys 537  
 Kupfervitriol 563  
 Kurokolino 636  
 Kurssi kamara 231  
 Kusti talich 231. 234  
 Kutschürr 231  
 Küsill Jujurink 231  
 Labiaten 58  
 Lack, pariser 525  
 Lac pro infantibus 484  
 Lac vaccinum 519  
 Laminaria saccharina 20. 231  
 Lanthopin 173  
 Laudanin 174  
 Laudanosin 179  
 Laurineen 49

- Laurus-Campher 443  
 Lavandula 58  
 Leberthran, Formen davon 421  
 Leinöl 416  
 Lichenes 18  
 Life of the Hair 529  
 Lignum fossile 275  
   „ Sappan 213  
   „ Sassafras 49  
 Ligustrum vulgare 611  
 Liquidambar orientale 45  
 Liquor Ferri dialysati 315  
   „ Ferri et Bismuthi citratis 328  
   „ Ferri nitrici 320  
   „ „ phosphorici dialysati 315  
 Lithargyrum 327  
 Lobaria pulmonacea 18  
 Lobarsäure 18  
 Lobelia inflata 57  
 Lobelin 57  
 Lokain und Lokaetin 239  
 Lo-kao 238  
 Lolium macrochaeton 597  
 Lycopodium clavatum 20  
 Lytta vesicatoria 128  
 Maasse 239  
 Machmili petschan 233  
 Machmill pedschan 233  
 Machmuda 231  
 Macroscopus Trianae 71  
 Magnesja ricinolica 308  
   „ sulphurea 307  
 Magnolia tripetala 236  
 Magnolin 237  
 Maikurthee 530  
 Maizena 531  
 Mallotus philippinensis 206  
 Malvaceen 203  
 Mandelöl 418  
 Mannbarkeitssubstanz 534  
 Manna calabrina 139  
   „ quercina 141  
   „ siciliana 137  
 Marsdenia Cundurango 84  
 Maschi 597  
 Mata perro 73  
 Matos 71  
 Mawisetsch 231  
 Mehlextract 497  
 Mekonin 627  
 Mekonsäure 627  
 Melampyrin 403  
 Mel crudum 402  
   „ Rosarum 403  
 Menispermeen 144  
 Menthol 459  
 Metagummsäure 217  
 Metallgifte, Nachweis der 639  
 Metarabinsäure 219  
 Methyl-Alkohol 434  
 Methylenbichlorid 572  
 Methylstrychnin 638  
 Micania Guaco 71. 80  
 Milchwein 519  
 Miscellen, pharmaceutische 516  
   „ pharmacognostische 230  
 Mohnöl 416  
 Momouron 231  
 Morphinum 353. 626. 683  
   „ hydrochloratum 355  
 Mucilago Gummi arabici 500  
 Mukli asrac 231  
 Mundwasser 536  
 Murud 231  
 Mutterkorn 17  
 Mycetes 17  
 Mycothanaton 534  
 Myristicol 458  
 Myroxylum Pereirae 216  
 Myrtus Pimenta 100  
 Nagno 231  
 Namaki-indi 231  
 Narcein 362. 627  
 Narcotin 167. 627  
 Nardschill 231  
 Narkatschull 231  
 Narmutschk 231  
 Nataloin 28  
 Natron aceticum 299  
 Natronbrechweinstein 559  
 Natron phosphoricum 299  
   „ pyrophosphoricum 299  
   „ silicicum 565  
   „ sulfovinicum 296  
   „ sulphuricum 296  
 Nephrodium Filix mas 22  
 Nervegeist 535  
 Nervenleidenmittel 532. 535  
 Nicotiana Tabacum 63. 610  
 Nicotin 63. 352. 610. 616  
 Nicotinsäure 352  
 Nuces Vomicae 84  
 Nucin 210  
 Nüsse, verschiedene 237  
 Oele, ätherische 449  
   „ „ Classification 449  
   „ „ Prüfung auf Alkohol 452  
   „ „ Prüf. a. fette Oele 450  
   „ „ Prüf. auf Wasser 452  
   „ brenzliche 466  
   „ fette, Bleichen derselben 417  
 Olea aetherea 449  
   „ empyreumatica 466  
   „ unguinosa 412  
   „ volatilia 449  
   „ europaea 134  
 Oleineen 134  
 Oleum Absinthii 457  
   „ Amygdalorum dulcium 413

- Oleum Amygdalarum aethereum 458  
   Anethi 453  
   Cajeputi 454  
   Carvi 455  
   Cassiae cinnamomi 52  
   Cedri album 600  
   Citri 456. 462  
   crinale ordin. 420  
   Crotonis 601  
   Eucalypti Globuli 456  
   jecoris Asselli ferratum 421  
   " " saccharatum 421  
   Lini 416  
   Lithanthracis 474  
   Melissae 457  
   Menthae piperitae 458  
   " viridis 459  
   moschatarum nucum 457  
   Olivarum 135. 137. 418. 418  
   Palmae 415  
   Papaveris 416  
   Raparum 414. 420  
   Ricini 416  
   Rosarum 459  
   Schoenanthi 461  
   Sesami 415  
   Terebinthinae 461. 546  
 Olfactorium anticatarrhoicum 521  
 Olivenöl 135. 137. 418. 418  
 Omilja 233  
 Opiansäure 627  
 Opium, Bestandtheile desselben 162—  
   183  
   " Werthbestimmung 183  
   " americanum 189  
   " australianum 189  
   " germanicum 189  
   " indicum 188  
   " persicum 189. 235  
   " pulveratum 193  
   " turcicum 187  
   " venale 193  
 Opiumvergiftung, Casuistik 623  
 Opodeldoc liquidum 503  
 Orchideen 35  
 Orcin 404  
 Organische Basen, Allgem. 350—352  
   Säuren 340  
   Orientalisches Extract 536  
 Orlean 198  
 Oxalsäure 275. 586  
 Oxygenium 241  
 Ozon 241  
 Ozon-Entwickler 532  
 Ozonogen 532  
 Ozonwasser 241  
 Ozonzerstäuber 241  
 Palmöl 415  
 Papaveraceen 161  
 Papaverin 170 638  
 Papaver somniferum 162  
 Papilionaceen 214  
 Paraffin 473  
 Paraffinsäure 473  
 Parmelia saxatilis 18  
 Parpi Pafitt 231  
 Pasta Pompadour 534  
 Pepsin, Formen davon 587—596  
 Pepton 392  
 Perubalsam 216  
 Pflanzenwachse 412  
 Pflaster 480  
 Pflaumen, verdorbene 636  
 Pharmacie 239  
   " der Bibel 527  
 Pharmacognosie d. Mineralreichs 230  
   " des Pflanzenreichs 13  
   " des Thierreichs 225  
 Pheno-Chinon 440  
 Phenyl-Alkohol 455. 442. 466  
   " Formen davon 516  
 Phosphor 545—552  
 Physostigma venenosum 215  
 Physostigmin 639  
 Pies gausull 231  
 Pikrotoxin 384  
 Pikrotoxinsäure 385  
 Pilulae Ferri carbonici 501  
   " oxydulati 500  
   " Kreosoti 502  
 Pilze 17  
 Pinus maritima 44  
   " sabiniana 44  
 Piperin 376  
 Piper longum 231  
 Pitoyin 121  
 Plumbum carbonicum 324  
   " jodatum 323  
 Podophyllum peltatum 147  
 Polygala Senega 159  
 Polygoneen 47  
 Pommade Galopeau 528  
   " tannique rosée 537  
 Protopin 178  
 Pseudomorphin 166  
 Psychotria emetica 94  
 Pterocarpus Marsupium 214  
 Pulvis Althaeae 502  
 Pulvis Ipecacuanhae 508  
 Purpurin 85  
 Pussti trunsch 231  
 Quecken 22  
 Quecksilber 329. 560  
 Quecksilberäthylchlorid 333  
 Quecksilberchlorid 560  
 Quecksilberchlorür 334  
 Quecksilberoxyd 331  
 Quinoa 237  
 Radix Arnicae 54  
   " Belladonnae 65  
   " Calumbo 144  
   " Curcumae 41

- Radix Cypripedii* 159  
 „ *Filicis* 22  
 „ *Gentianae* 68  
 „ *Graminis* 22  
 „ *Hemidesmi* 69  
 „ *Ipecacuanhae* 87. 93  
 „ *Iridis* 24  
 „ *Pareirae* 145  
 „ *Podophylli* 147  
 „ *Pyrethri* 55  
 „ *Ratanhae* 160  
 „ *Rhei* 48. 286  
 „ *Sarsaparillae* 35  
 „ *Scammoniae* 61  
 „ *Senegae* 159  
 „ *Serpentariae* 42  
 „ *Sumbuli* 142  
 „ *Valerianae* 54  
 „ *Zingiberis* 40  
*Ranunculaceae* 148  
*Rasdora* 231  
*Realgar* 556  
*Redlingers Pillen* 536  
*Rhabarber* 28. 286  
*Rheum officinale* 48  
*Richardsonia scabra* 94  
*Ricinusöl* 414. 420  
*Rohrzucker* 399  
*Ronabea emetica* 94  
*Rool* 231  
*Rubiaceae* 85  
*Rubia Tinctorum* 85  
*Rüböl* 414. 420  
*Rup issuss* 231  
*Saccharum canneum* 399  
*Safistan* 231  
*Safran* 25. 231  
*Sak bimatsch* 231  
*Salaep altip* 231  
*Saliche* 231  
*Sal microcosmicum* 377  
*Salpeter* 564  
*Salpetersäure* 545  
*Salzsäure* 264  
*Samadera indica* 208  
*Samaderin* 209  
*Samg arabi* 231  
*Sanguinarin* 625  
*Sanguisuga officinalis* 226  
*Sapistan* 233  
*Sapones* 503  
*Sapo Olei jecoris Aselli cum Calce* 506  
 „ „ *Ricini* 506  
*Sappanholz* 213  
*Sappanin* 213  
*Sarnabad* 231  
*Sarracinia purpurea* 161  
*Sarraciniasäure* 161  
*Sarnab* 231  
*Sarsaparillwurzeln* 35  
*Sassafras officinale* 49  
*Sauerstoff* 241  
*Sauerstoffwasser* 241  
*Saurin dschar* 234  
*Saurinjean* 231  
*Säuren, organische* 340  
*Scammonium* 59  
*Schach bulub* 231  
*Schahmi chansell* 231  
*Schelllack* 208  
*Schilaen* 231  
*Schiesswolle* 396  
*Schiti jaman* 231  
*Schorüm dori* 231  
*Schmerzstillende Essenz* 532  
*Schnupftaback, bleihaltiger* 561  
*Schutzmittel gegen geheime Krank-*  
*heiten* 534  
*Schwämme* 229  
*Schwefel* 249  
*Schwefeläther* 425  
*Schwefelkohlenstoff* 276  
*Schwefelleber* 295  
*Schwefelsäure* 250  
*Schwefelseife, aromatische* 531  
*Schweineschmalz* 412  
*Scilla maritima* 26  
*Scorodosma foetidum* 143  
*Secale cornutum* 17  
*Sedum acre* 199  
*Segfarr* 231  
*Semen Cynae* 56  
 „ *Staphidis agriae* 148  
*Sehalchusa* 231  
*Seifen* 503  
*Sel Boergrave* 528  
*Senna lenitiva* 211  
*Sennesblätter* 211  
*Sermani* 231  
*Shach dera* 231  
*Shakakul* 231  
*Sideringelb* 523  
*Siebe* 240  
*Silber* 240. 337  
*Sipori* 234  
*Sira* 234  
*Sirawandi Tuvail* 235  
*Sirauvandi Mudacharadsch* 234  
*Smilex etc.* 35  
*Solaneen* 63  
*Sorbit* 223  
*Sorbus Aucuparia* 223  
*Spermoedia Clavus* 17  
*Spiritus saponatus* 506  
*Spongia officinalis* 229  
*Spugull* 231  
*Ssabri sacutare* 531  
*Ssagu kufa* 231  
*Ssosesch* 231  
*Stärke* 398  
*Stannum chloratum* 329  
*Staphisagrin* 149

- Steiners Vermin paste 546  
 Steinkohlen 275  
 Steinkohlentheer 474  
 Stibaethyl 559  
 Stibium arsenicicum 251  
 Stinkasant 143  
 Stipticum 534  
 Storax liquidus 45  
 Strophantos hispidus 614  
 Strychnin, Antidot des Chlorals 581  
 Strychnin und strychninhaltige Dro-  
   guen 616  
 Strychnos Nux vomica 84  
 Stuchu kudnuss 231  
 Sublimat 560  
 Succinum 230  
 Succinum 230  
 Sufa 231. 233  
 Sulphur 249  
 Sumbulus moschatus 142  
 Sumok 231  
 Superchloridum carbonicum 276  
 Supora 231  
 Sycoideen 46  
 Svreki sruch 231  
 Syrupus Althaeae 507  
   " Ferri dialysati 315  
   " Rubi Idaei 507  
   " Violarum 509  
 Tabachirr 231  
 Tabak 609. 634  
 Tagall 231  
 Tamür 231  
 Tanakorr 231  
 Tanninöl 532  
 Taratisack 231  
 Tartarus emeticus 558  
 Tatum 233  
 Tatüm 231  
 Terpenthin 599  
 Terpenthinöl 465. 546  
 Terpenthinphosphorige Säure 461. 546  
 Terpin 461  
 Thea chinensis 201  
 Thebain 627  
 Thein 202. 621  
 Theobroma Cacao 202  
 Theolin 44  
 Tigoll 231  
 Tinctura Opii crocata nova 510  
   " simplex 510  
   " Rhei aquosa 511  
 Toiletten-Geheimnisse, medicin. 532  
 Tokak 233  
 Tokakr 231  
 Toxicologie 538  
 Traubenzucker 400  
 Trichlorbenzol 572  
 Trichloressigsäure 344  
 Trichlorhydrin 572  
 Tscharim Dorü 233  
 Tuchmak 231. 233  
 Tuchmi Kasni 234  
   " reihan 234  
 Tudersch ssurch 231  
 Tumreihan 231  
 Turbult 231  
 Turp 231  
 Uatsch 231  
 Unguentum Glycerini 514  
   " Hydrargyri cinereum 329  
   " rubrum 331  
   " kalii jodati 514  
   " opthalmicum rubrum 332  
 Universalpillen 535  
 Ureum 377  
 Valeriana officinalis 54  
 Vandellia diffusa 94  
 Vanillasäure 36—40  
 Vanilleeis 598  
 Vanillin 36—40  
 Vegetabilien, Wassergehalt der fri-  
   schen und trocknen 13  
 Veilchenwurzel 24  
 Veratramarin 31  
 Veratroidin 599  
 Veratrum album 31. 598  
   " Lobelianum 598  
   " viride 35. 598  
 Verseifung 405  
 Vinum 431  
   " Colchici 515  
   " Ipecacuanhae 515  
 Viridin 599  
 Wachs, gelbes 229. 406  
   " chinesisches 411  
   " japanisches 409  
 Wasserstoff 248  
 Wein 421  
 Weingährung 423  
 Weinsäure 347  
 Winslows soathing powder 633  
 World hair Restorer 529  
 Wundersaft 533  
 Xylen 471  
 Xylol 471  
 Xylon 471  
 Yaupon 206  
 Zellstoff 396  
 Zincum ferro-cyanatum 322  
   " lacticum 322  
   " sulphuricum 321. 563  
 Zingiber officinalis 40  
 Zinnchlorür (Zinnsalz) 329  
 Zuckerarten 399  
 Zucker-Couleur 527  
 Zuckerkalk 303  
 Zweifache Chlorkohlenstoffe Alkoho-  
   lat 573

